Zur Tautomerie der 1,1-disubstituierten Fructosen

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

von

Ilse Schlie

aus Berlin-Niederschönhausen.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. 12. 37.

Tag der Promotion: 10. 2. 38.

1937

Druckerei u. Verlag wissenschaftlicher Werke Konrad Triltsch, Würzburg

N 108

Referenten:

Prof. Dr. Ohle.

Prof. Dr. Leuchs.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Dem Andenken meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543925_0155

A. Theoretischer Teil.

Unter Tautomerie versteht man die Fähigkeit einer chemischen Verbindung, zwei verschiedene Reihen von isomeren Derivaten zu bilden, deren Muttersubstanzen sich durch die Stellung eines Wasserstoffatoms unterscheiden. Wenn man die beiden Muttersubstanzen isolieren kann, bezeichnet man das Verhältnis der beiden Stoffe zueinander als Desmotropie. Tautomerie und Desmotropie betreffen somit denselben Isomerietypus, ihr Unterschied ist nur gradueller Natur. Ein Spezialfall der genannten Isomerieart ist die Oxocyclo-desmotropie der Zuckerarten, eine Bezeichnung, die von Jacobson herrührt, während von der englischen Schule Thorpe-Ingold dafür Ring-Ketten-Tautomerie zuerst gebraucht wurde [1]). Darunter versteht man die Fähigkeit der Monosaccharide, von den Lactolformen in die freie Aldehyd- bzw. Ketonmodifikation und umgekehrt überzugehen. Auf diese Erscheinung wird im Folgenden noch näher einzugehen sein. In der klassischen Formulierung wurden die Zucker in der offenen Form geschrieben. Colley [2]) und Tollens [3]) stellten zuerst die Ringformeln auf, für die sich dann auch E. Fischer [4]) im Jahre 1912 zuerst aussprach. Folgende Gründe sprechen für die Annahme der Ringformeln: 1) die Monosaccharide reagieren nur mit einem Mol Alkohol unter Bildung von Cyclohalbacetalen, während Aldehyde und Ketone mit zwei Mol Alkohol unter Bildung echter Acetale reagieren. 2) Monosaccharide bilden normaler Weise nur Ester und Äther, die keine freie Carbonylgruppe enthalten. Aus Glucose z. B. werden nur Pentaacetate erhalten. Würde sie in der Kettenform reagieren, so müßte nach der Veresterung noch die Aldehydgruppe frei sein, dies ist nicht der Fall, infolgedessen leiten sich die Ester von der Lactolform ab. 3) Es sind von den Monosacchariden mehr Isomere bekannt, als durch die Kettenformeln erklärt werden können. 4) Es können

[1]) Kön, Stevenson, Thorpe, J. chem. Soc. 1928, 650.
[2]) C. r. 70, 403 (1870).
[3]) B. 16, 922 (1883).
[4]) B. 45, 461 (1912).

Derivate der Oxoform dargestellt werden, die dann wirkliche Acetale bilden [5]).

Für die Lage des Lactolringes gibt es theoretisch so viele Möglichkeiten, als der Zucker Hydroxylgruppen enthält. Nun lassen sich aber von vornherein äthylen- und propylenoxydische Ringformen ausschließen, ihre Bildung müßte mit erheblicher Verkleinerung des normalen Kohlenstoff-Valenzwinkels verknüpft sein. Und selbst gesetzt den Fall, daß diese Ringsysteme erst einmal gebildet werden, so würden sie sehr instabil sein, denn der Ätherring im Äthylen- und Propylenoxyd wird schon bei Zimmertemperatur von verd. Mineralsäuren, ja sogar organischen Basen aufgespalten [6]). Eine weitere Stütze für den Ausschluß der 1,2-Ringe sowie der 1,3-Ringe bildet die Analogie zu den Lactonen. Man hat also praktisch zwischen Furanosen und Pyranosen zu entscheiden, wenngleich es auch gelungen ist, Septanosen (1,6-Ringe) darzustellen; so konnte Micheel die 2,3,4,5-Tetraacetyl-d-galaktoseptanose (aus Äthylmercapto-2,3,4,5-tetraacetyl - d - galaktose - 6 - jodhydrin durch Behandeln mit Quecksilberchlorid in Aceton bei Gegenwart von Cadmiumcarbonat als Nebenprodukt) gewinnen [7]) und das Vorliegen eines 1,6-Ringes durch Überführung in Pentamethyl-d-galaktoseptanose und deren Oxydation mit Salpetersäure zu Tetramethylschleimsäure beweisen. Auch sind 7-gliedrige Ringsysteme bekannt, so z. B. das Lävoglucosan. Nach der Spannungstheorie ist auch zu erwarten, daß 1,6-Ringe beständig sein können.

Während die Hexosen in der offenen Form 4 asymmetrische Kohlenstoffatome besitzen, wird bei dem Übergang in die Cyclohalbacetalform das C-Atom 1 asymmetrisch und damit die Bedingung zur Bildung zweier Stereoisomerer, der α- und der β-Form gegeben, die sich nur durch entgegengesetzte Konfiguration am C_1 unterscheiden.

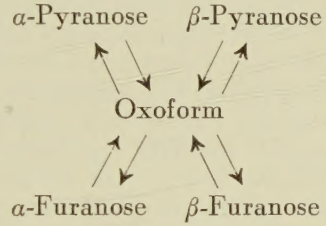
Es erhebt sich also bei den Monosacchariden und ihren Derivaten die Frage, ob sie in der offenen Form oder als α- resp. β-Furanoside bzw. α- resp. β-Pyranoside vorliegen. Es ist schwierig, eine Entscheidung über die Struktur der freien Zucker zu treffen, während sich die Lösung der Strukturfrage bei Zuckerderivaten in vielen Fällen einfacher gestaltet. Nur dann, wenn ein reduzierender Zucker in krystallisierter Form vorliegt, besitzt er bestimmte Struktur und Konfiguration. In Lösung und im Schmelzfluß können die zur Tautomerie befähigten Verbindungen sich zu einer Gleichgewichtsmischung der verschiedenen Formen umlagern. Zur

[5]) Zusammenfassende Darstellung nach: Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate (1935).

[6]) Ohle, Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse, S. 10 und S. 70.

[7]) Micheel und Suckfüll, A. 502,85 (1933); A. 507,138 (1933).

Konstitutions-Aufklärung können demnach nur Reaktionen herangezogen werden, die in indifferenten Medien verlaufen. Zur näheren Erörterung der Einstellung des Gleichgewichts der möglichen tautomeren Formen dient die bekannte Erscheinung der Mutarotation. Letztere besteht darin, daß die Zucker und ihre Derivate mit freier reduzierender Gruppe in frisch bereiteter Lösung eine allmähliche Änderung ihrer spez. Drehung erfahren, bis sich nach einiger Zeit ein konstanter Wert einstellt. Die Aufklärung der der Mutarotation zu Grunde liegenden Vorgänge ist Gegenstand zahlreicher Erörterungen gewesen. Einige Forscher [8]) nehmen an, daß die Umwandlung nach folgendem Schema vor sich geht



wobei also die Oxoform als Zwischenprodukt angenommen wird. Ohle [9]) sieht die Möglichkeit zur Aufklärung des Mutarotationsvorganges darin, die Reaktion in 4 voneinander unabhängige Umwandlungen zu zerlegen, die aber nebeneinander eintreten können: 1) Anomerisation, d. h. wechselseitiger Übergang von α- und β-Formen ohne den Weg über die Aldehydform oder deren Hydrat. 2) Ringtautomerie, Übergang von Pyranosen in Furanosen und umgekehrt, wobei die Umwandlung nicht über die Oxoform erfolgt. 3) Ring-Ketten-Tautomerie, Umwandlung der freien Aldehyd- bzw. Ketonform in die Cycloformen. 4) Aldo- bzw. Keto-Enol-Tautomerie, Übergang von Aldosen in Ketosen über die Enolform, der jedoch nur in alkalischer Lösung von Bedeutung ist. Auch Baker, Ingold und Thorpe [10]) nehmen auf Grund der Veränderungen der Mutarotations-Geschwindigkeit von Glucose in abs. Methanol bei Zugabe von Wasser an, daß bei der Mutarotation die Aldehydhydrate der Zucker nicht als Zwischenprodukte auftreten können. Micheel und Suckfüll [7]) nehmen die letztere Tatsache für den Fall der 2,3,4,5,-Tetraacetylseptanosen auf Grund der Tatsache als er-

---

[8]) Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate; T. M. Lowry, J. chem. Soc. London 127, 1384 (1925); T. M. Lowry, Z. physkal. Ch., 130, 125 (1927).

[9]) Referat eines am 20. 12. 1929 in der Physiol. Ges., Berlin, gehaltenen Vortrages in Kli. Wo. 9, 474 (1930).

[10]) J. chem. Soc. London, 125, 268 (1924).

wiesen an [11]), daß die durch Wasserabspaltung in Pyridin aus dem Hydrat der Tetraacetylgalaktoaldose erhaltene Tetraacetylgalaktoseptanose in wässriger Lösung nicht wieder in das Hydrat der Aldehyd-Modifikation übergeht. In Lösung stellt sich ein Gleichgewicht der 5 möglichen tautomeren Formen ein, dessen Lage von der H-Ionen-Konzentration und der Temperatur abhängig ist. Welche desmotrope Modifikation im Gleichgewicht vorherrscht, hängt von der Struktur ab, womit aber keineswegs gesagt ist, daß die im Lösungsgleichgewicht überwiegende desmotrope Form dieselbe Konstitution besitzen muß wie der entsprechende krystallisierte Zucker. Daß die Monosaccharide in Lösung Mutarotation zeigen, beruht letzten Endes auf den vom Sauerstoff ausgehenden Nebenvalenzkräften. Durch den Ring-Sauerstoff der Lactolformen werden die H-Atome der OH-Gruppen am C_1 und C_4 bzw. C_5 (je nachdem ob Furanosen oder Pyranosen vorliegen), also der Gruppen, die räumlich dem Brücken-Sauerstoff am nächsten kommen, gelockert. Wird nun dieser Zucker in einem Lösungsmittel gelöst, das selbst über Gruppen verfügt, von denen Nebenvalenzkräfte ausgehen (Wasser, Alkohole, Pyridin), so tritt Verschiebung der H-Atome in den oben genannten OH-Gruppen ein. Aus dieser Theorie, also der Annahme von Nebenvalenzkräften zwischen dem Ringsauerstoff-Atom und den an den C-Atomen haftenden OH-Gruppen läßt sich erklären, daß die Pyranoseform bei den Aldosen im Allgemeinen vorherrscht, da sie die größte Symmetrie besitzt, und die auf das Lactol-Sauerstoffatom wirkenden Zugkräfte sich zu einem gewissen Grade infolge entgegengesetzt gerichteten Angriffs aufheben. Anders liegt der Fall bei den Ketosen, worauf an anderer Stelle noch näher einzugehen sein wird. Ergänzend sei noch bemerkt, daß neben den erörterten konstitutionellen Faktoren die Konfiguration für die Stabilität der Ringsysteme mitbestimmend ist.

Die wichtigsten Verfahren zur Konstitutions-Ermittelung der Zucker [12]) beruhen auf der Struktur-Aufklärung der Glykoside. Diese sind im geschmolzenen und gelösten Zustande sehr beständige Verbindungen, da in ihnen das H-Atom der OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 1 durch die Methylgruppe ersetzt ist, und so die Tautomerie-Erscheinungen aufgehoben sind. Gegen Alkalien sind sie selbst in der Hitze beständig, von Säuren werden sie als Acetale aufgespalten. Werden die H-Atome in den übrigen Hydroxylgruppen durch andere Reste substituiert, so ist damit der Sauer-

---

[11]) Ohle, Z. angew. Ch. 47, 247 (1924).

[12]) Haworth, Die Konstitution der Kohlenhydrate; Ohle, Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse; Tollens, Kurzes Handbuch der Kohlenhydrate.

stoffring festgelegt, und mithin das Molekül nicht mehr zur Ringtautomerie befähigt.

Häufiger Anwendung fähig ist die von Haworth ausgearbeitete Methylierungs-Methode, die darauf beruht, die freien Hydroxylgruppen in den Glykosiden durch Methylgruppen zu verschließen. Einmal wird (nach Abspaltung der glykosidischen Methoxylgruppe) milde oxydiert, und somit der Tetramethyläther in die entsprechende tetramethylierte Aldonsäure übergeführt, und durch Verfolgung der Drehung die Einstellung des Gleichgewichtes Lacton-Säure beobachtet. Aus der Geschwindigkeit der Einstellung dieses Gleichgewichtes kann man schließen, ob ein δ-Lacton und damit eine Pyranose vorliegt oder ein γ-Lacton, das sich nur aus einer Furanose bilden kann. Das Gleichgewicht stellt sich bei δ-Lactonen schneller als bei γ-Lactonen ein. Zum anderen werden die methylierten Zucker der Oxydation mit Salpetersäure unterworfen, wodurch oxydative Spaltung des Moleküls eintritt. Die dabei entstehenden Säuren geben Aufschluß darüber, ob furoider oder pyroider Bau des Moleküls vorgelegen hat.

Es erhebt sich nach der Feststellung der Konstitution der Glykoside die Frage, ob man deren Struktur ohne Einschränkung auf die freien krystallisierten Zucker übertragen kann. Haworth [13]) nimmt an, daß man dies mit ziemlicher Sicherheit tun kann. Ohle gibt in seinem Buch [6]) auf Grund des vorliegenden Tatsachenmaterials den experimentellen Beweis für diese bis dahin nur theoretisch fundierte Annahme, also die Verknüpfung stabiler Zukkerderivate bekannter Struktur mit den Methylglykosiden. Zur Darstellung von Zuckerderivaten können Reaktionen, die in wässriger Lösung oder in Gegenwart von Mineralsäuren verlaufen, nicht zur Anwendung gelangen. Nur Umsetzungen in indifferenten Lösungsmitteln kommen dafür in Betracht. Brauchbar ist die Acetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin. Die dabei entstehenden Acetylderivate sind nicht mehr zur Tautomerie befähigt. Obwohl die Zucker in Pyridin noch Tautomerie-Erscheinungen zeigen, läßt sich diese Reaktion zurückdrängen, da sie bei tiefer Temperatur in diesem Lösungsmittel nur wenig löslich sind, und die Acetylierungs-Geschwindigkeit der Umlagerungs-Geschwindigkeit der Zukker in die tautomeren Formen den Rang abläuft. Auf Grund der Beobachtung der optischen Drehung der Ausgangsstoffe und der entstehenden Verbindungen läßt sich entscheiden, ob die Acetylierung von einer Ringverschiebung begleitet ist oder nicht. Die Acetate können in die Acetohalogenosen übergeführt, und so nun die Verbindung zu den in ihrer Struktur bekannten Methylglyko-

---

[13]) Die Konstitution der Kohlenhydrate (deutsch von Hagenbuch).

siden hergestellt werden. Es gelang Ohle und Mitarbeitern [14]), den Reaktionsmechanismus der Acetohalogenose-Bildung, mit der zunächst eine Acylwanderung und Ringänderung verknüpft schien, dahingehend aufzuklären, daß eine Umlagerung im Allgemeinen bei der Darstellung der Acetohalogenosen nicht eintritt. Um in den einzelnen Fällen zu entscheiden, ob bei der Bildung der betreffenden Acetohalogenose Struktur-Änderung eingetreten ist, hat man ein allgemeiner Anwendung fähiges Kriterium: Abspaltung des Halogens mit Silbercarbonat und Vergleich des entstandenen Acetylproduktes mit dem Ausgangsacetat. Hat keine Ringverschiebung stattgefunden, so müssen die beiden Acetate identisch sein. Zur Entscheidung darüber, ob in einer Acetohalogenose ein furoides oder pyroides System vorliegt, kann die Einlagerungs-Geschwindigkeit von Pyridin in Gegenwart von Silbersulfat [15]) dienen, die bei Furansystemen größer als bei pyroidem Bau ist. Die Acetohalogenosen nun lassen sich durch eine einfache Reaktion — Behandlung mit Methanol und Silbercarbonat — in die acetylierten Glykoside überführen. Mithin kann durch die Reaktionsfolge: Zucker — Acetat — Acetohalogenose — Methylglykosid in Verbindung mit den in ihrer Struktur bekannten Methylglykosiden (oder auch Acetonzuckern) die Struktur der freien krystallisierten Monosaccharide aufgeklärt werden. Als endgültig bewiesen kann die Konstitution eines freien Zuckers jedoch erst dann gelten, wenn es gelungen ist, von ihm und seinem Isomeren in guter Ausbeute die Acetate darzustellen.

Ein weiteres Verfahren zur Konstitutions-Ermittelung liegt in der Helferich'schen Tritylmethode [16]) vor. Es beruht darauf, daß nur primäre Carbinolgruppen von Triphenylchlormethan in Pyridin angegriffen werden. Dieses kann vor allem zur Struktur-Aufklärung von Pentosen dienen. Gegen dieses Verfahren sind von einigen Forschern u. a. von Hudson Einwände erhoben worden, da festgestellt werden konnte, daß in einigen Fällen auch solche Zukker Tritylverbindungen geben, die keine primäre Hydroxylgruppe [17]) enthalten, bzw. daß Triphenylmethylchlorid in Molekülen, die eine freie primäre OH-Gruppe und freie sekundäre Carbinolgruppen enthalten, außer der primären Hydroxylgruppe noch sekundäre Gruppen anzugreifen vermag [18]). Es scheint dem-

[14]) Ohle und Spencker, B. 59, 1836 (1926); Ohle und Erlbach, B. 61, 1870 (1928); Ohle und Marececk, B. 63, 612 (1930).

[15]) Ohle und Bourjau, B. 58, 721 (1925); Ohle, Marececk und Bourjau B. 62, 833 (1929).

[16]) Helferich und Becker, A. 440, 1 (1924); Helferich, Klein und Schäfer, A. 447, 19 (1926); Josephson, A. 472, 230 (1929); Pacsu, Am. Soc. 53, 3099 (1931).

[17]) Hocket und Hudson, Am. Soc., 31, 4456 (1931).

[18]) Oldham und Rutherford, Am. Soc. 54, 366 (1932).

nach, daß das genannte Verfahren nur in Verbindung mit anderen Methoden zur Konstitutions-Aufklärung zur Anwendung kommen kann.

Bei Hexosen gibt das Verhalten von Derivaten, die in 5,6-Stellung eine Doppelbindung enthalten, Aufschluß über die Struktur. Meist stellt man die 6-Jodhydrine dar und spaltet Jodwasserstoff mit Silberfluorid in Pyridin ab [19]). Hat in der Ausgangssubstanz ein furoides System vorgelegen, so muß der entstandene Anhydrokörper Fehlingsche Lösung reduzieren, bei Vorhandensein eines Pyranringes dagegen nicht [20]).

Aus dieser kurzen Darstellung der wichtigsten Verfahren zur Konstitutions-Aufklärung geht hervor, daß sie zur Struktur-Ermittelung der Methylglykoside und damit der freien Zucker sowie für Monosaccharide, die eine nicht substituierte primäre Carbinolgruppe enthalten, und für Zuckerderivate, deren OH-Gruppen in 5 und 6 nicht verschlossen sind, dienen. Es fehlen dagegen Verfahren, die es ermöglichen, in Zuckerderivaten das Vorhandensein der freien CO-Gruppe nachzuweisen. Der Sinn der vorliegenden Arbeit lag vor allem darin, eine Methode auszuarbeiten, die eine Entscheidung über Ring- bzw. Kettenstruktur von Benzoaten und Acetaten der Fructose resp. der 1,1-disubstituierten Fructosen gestattet. Den Anlaß dazu gab die Darstellung des Tetrabenzoats der 1,1-Dimethylfructose, eines Derivates der interessanten Körperklasse der am C_1 disubstituierten Fructosen, die erstmalig von Ohle und Hecht [21]) durch Grignardierung der Diaceton-2-Ketogluconsäure dargestellt und dann von Ohle und Blell [22]) sowie Ohle und Carls [23]) weiter bearbeitet und untersucht wurden. Es lag nahe, die Untersuchung dieser zur Aufklärung von Tautomerie-Erscheinungen und sterischen Fragen wichtigen Verbindungen fortzusetzen.

Vergegenwärtigt man sich die Tautomerie-Verhältnisse bei der Fructose, so ist darüber folgendes zu sagen: Die Ketosen können als Derivate von Aldosen aufgefaßt werden, deren H-Atom der Aldehydgruppe durch andere Atomgruppen substituiert ist. Durch die Nachbarschaft einer primären und einer sekundären Carbinolgruppe, in denen die H-Kerne der Hydroxylgruppen leicht beweglich sind, ist die Möglichkeit zu einer stärkeren Abschirmung der CO-Gruppe und damit Begünstigung der Keton-Modifikation gegeben, im Gegensatz zu den Aldosen, deren Aldehydgruppe sich nur zu einer OH-Gruppe mit beweglichem H-Kern in unmittelbarer

[19]) Helferich und Himmen, B. 61, 1825 (1928).
[20]) A. Müller, B. 65, 1051 (1932).
[21]) A. 481, 233 (1930).
[22]) A. 492, 1 (1932).
[23]) Unveröffentlicht, Dissertation Berlin 1933.

Nachbarschaft befindet. Nun muß bei der Anomerisation Drehung um die Achse C_2-C_3, bei der Ringtautomerie um die Achse C_4-C_5 erfolgen. Dabei müssen die am C_2 bzw. C_4 befindlichen Atome oder Atomgruppen mitgedreht werden. Bei der Fructose selbst wird danach bei der Mutarotation sowohl Anomerisation als auch Ringtautomerie eintreten können, während bei den 1,1-disubstituierten Fructosen bei Annahme gleicher Kräfteverteilung infolge der stärkeren Belastung des Kohlenstoffatoms 1 die freie Drehbarkeit um die Achse C_2-C_3 erschwert ist, so daß in der Zeiteinheit die Anzahl der Drehungen um die Achse C_4-C_5 größer sein wird als die um die Achse C_2-C_3. Daraus folgt, daß bei den 1,1-disubstituierten Fructosen die Ringtautomerie den überwiegenden Anteil an der Mutarotation haben muß [24]). Weiterhin liegt das Gleichgewacht bei der Ringtautomerie immer mehr zu Gunsten der furoiden Formen, da die der CO-Gruppe benachbarte primäre Carbinolgruppe bzw. in noch stärkerem Maße die R_2COH-Gruppe das pyroide System lockert, im furoiden dagegen sich die in entgegengesetzter Richtung wirkenden, von den Substituenten am C_1 und C_6 ausgehenden Kräfte teilweise aufheben [6]). Einen experimentellen Beleg dafür, daß die freie Fructose unter geeigneten Bedingungen teilweise in der Furanoseform zu reagieren vermag, erbrachten Brigl und Schinle [25]) durch die Darstellung der Tetrabenzoylfructofuranose, die sie einmal durch vorsichtige Benzoylierung von Fructose, zum anderen durch Nachbenzoylierung des Fructosedibenzoats von Zervas und Seßler [26]) erhielten. Bei zunehmender Molekulargröße der am C_1 befindlichen Substituenten wächst die abschirmende Wirkung der in diesen Atomgruppen enthaltenen H-Atome auf die CO-Gruppe, so daß die Stabilität der Lactolform stark vermindert wird, was zur Folge hat, daß nun die Modifikation mit der freien Oxogruppe immer mehr begünstigt wird.

Ein Beleg für diese Theorie scheint nach den bisherigen Befunden das von Carls dargestellte Tetraacetat der 1,1-Dimethylfructose [23]) zu sein, dem wohl die offene Form zuzusprechen ist, wenngleich dafür nur negative Befunde vorhanden sind, mit Ausnahme des positiven Ergebnisses, daß mit Phosphorpentachlorid ein 3 Chlor-Atome enthaltendes, allerdings sipuröses Produkt entsteht. Es sollte versucht werden, weitere Belege für die Theorie über die Tautomerie der 1,1-disubstituierten Fructosen zu liefern und damit gleichzeitig auch weitere Anhaltspunkte für die Annahme der Kettenstruktur der Tetraacetyl-1,1-dimethylfructose zu geben.

---

[24]) Hecht, Dissertation Berlin 1930.
[25]) B. 67, 127 (1934).
[26]) B. 66, 1698 (1933).

Daß bei der Benzoylierung der 1,1-Dimethylfructose als einziges krystallisiertes Produkt ein Tetrabenzoat entsteht, und somit die tertiäre und eine weitere sekundäre Hydroxylgruppe nicht angegriffen werden, stimmt mit der von Ohle und Hecht [21]) auf Grund experimenteller Befunde getroffenen Feststellung über das anomale Verhalten der 1,1-dialkylierten Fructosen bei der Acylierung überein. Für die 1,1-Dimethylverbindung ist die angeführte Anomalie bereits von Carls belegt worden, der bei der Acetylierung ein Tetraacetat erhielt. Demnach ist das Verhalten der 1,1-Dimethylfructose bei der Acetylierung und Benzoylierung prinzipiell gleich.

Auch in ihrer Drehung stimmen die beiden Acylderivate überein, indem das Acetat eine Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 86.17^0$, das Benzoat von $[\alpha]_D^{20} = + 69.93^0$ zeigt. Daraus lassen sich jedoch nicht mit Sicherheit Schlüsse ziehen. Meist trifft es zu, daß Acetate und Benzoate, die sich von derselben Modifikation ableiten, in ihrer spezifischen Drehung übereinstimmen, wie auch aus den weiter unten angeführten Beispielen hervorgeht, jedoch ist diese Bedingung nicht mit Notwendigkeit erfüllt, da der Charakter der eingeführten Acylgruppen von Einfluß auf die Drehung sein kann. Vergleicht man nun die Drehung des Acetats mit denen von Acetaten der freien Fructose und analog dazu die des Benzoats mit denen von Fructosebenzoaten bekannter Konstitution, so findet man einerseits weitgehende Übereinstimmung, andererseits große Unterschiede, je nachdem welche Modifikationen vorliegen. Die von Helferich und Bredereck dargestellte Tetraacetylfructose [27]), die sich von der offenen Form ableitet, besitzt die Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 51.0^0$, die von Hudson erhaltene Pentaacetylfructose, Derivat der Keton-Modifikation, die Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 34.75^0$ [28]), dagegen dreht die 1,3,4,5-n-Tetraacetylfructose [29]) bei $[\alpha]_D^{20} = - 92.5^0$. Das von Brigl dargestellte Pentabenzoat der Ketofructose [30]) zeigt die Drehung von $[\alpha]_D^{20} = + 40.9^0$, während die Drehung der 1,3,4,5-Tetrabenzoylfructopyranose [30]) $[\alpha]_D^{20} = - 164,9^0$ und die der Tetrabenzoylfructofuranose [25]) $[\alpha]_D^{20} = - 14^0$ beträgt. Der besseren Übersicht halber seien die angeführten Drehungswerte nochmals in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt:

---

27) A. 465, 166 (1928).

28) Hudson und Brauns, Am. Soc. 37, 1283 (1915); Pacsu, Am. Soc. 54, 1697 (1932).

29) Hudson und Brauns, Am. Soc. 37, 2738 (1915).

30) Brigl und Schinle, B. 66, 325 (1933).

	Spez. Drehung	Lösungsmittel
Tetraacetyl-1,1-dimethylfructose	+ 86,17°	Chloroform
Tetraacetyl-keto-fructose	+ 51,00°	Chloroform
Pentaacetyl-ketofructose	+ 34,75°	Chloroform
1,3,4,5-Tetraacetylfructopyranose	— 92,30°	Chloroform
Tetrabenzoyl-1,1-dimethylfructose	+ 69,93°	Chloroform
Pentabenzoyl-keto-fructose	+ 40,90°	Chloroform
1,3,4,5-Tetrabenzoyl-fructopyranose	— 164,90°	Chloroform
Tetrabenzoyl-fructofuranose	— 14,00°	Chloroform

Der Vergleich der Drehungen der Acetylderivate dgl. der der Benzoylderivate der freien Fructose untereinander zeigt, wie sehr das Vorliegen verschiedener Modifikationen sich auf die Drehungen auswirkt, eine Tatsache, die durch die Hudson'schen Regeln, deren Anwendung sich nur auf den Vergleich von Zuckern gleicher Ringstruktur erstreckt, hinlänglich bekannt ist. Daher ist man sehr wohl in der Lage, derartige Vergleiche zur Konstitutions-Ermittelung, natürlich gestützt auf andere experimentelle Verfahren, heranzuziehen. Aus der Gegenüberstellung der Drehungen des Acetats bzw. des Benzoats der 1,1-Dimethylfructose und der der von verschiedenen tautomeren Formen der freien Fructose sich ableitenden Acetyl- bzw. Benzoylderivate ergibt sich, daß es sich wahrscheinlich bei beiden Acylderivaten der 1,1-Dimethylfructose um Verbindungen mit freier Ketongruppe handelt.

Zur Struktur-Aufklärung dieses Benzoats, also der Entscheidung, ob Cyclo- oder Oxoform vorliegt, wurden verschiedene Wege eingeschlagen: einmal bekannte Verfahren angewandt, zum anderen versucht, eine neue Methode auszuarbeiten, die auf Grund der Natur der aufgefundenen Spaltstücke eine Unterscheidung von Ring- und Ketten-Modifikation ermöglichen sollte.

Es sei hier zunächst kurz auf die bekannten Reaktionen eingegangen.

Bei der Umsetzung mit Phosphorpentachlorid können bei Vorliegen der offenen Form unter milden Bedingungen drei Atome Chlor in das Molekül eintreten, indem die tertiäre OH-Gruppe durch Cl und das O-Atom der Ketongruppe durch 2 Cl ersetzt wird. Das bei der Benzoylierung der 1,1-Dimethylfructose erhaltene Tetrabenzoat ergab bei der Reaktion mit Phorsphorpentachlorid einen Sirup, dessen Chlor-Gehalt zwischen 1 und 2 Cl lag, es gelang nicht, die sirupöse Substanz krystallisiert zu erhalten.

Die Reaktion mit Bromwasserstoff-Eisessig löst im Allgemeinen bei normal verlaufender Reaktion in Zuckerderivaten die acetalartigen Bindungen und acetyliert sowohl die vorhandenen als auch die entstehende Hydroxylgruppe während die tertiäre

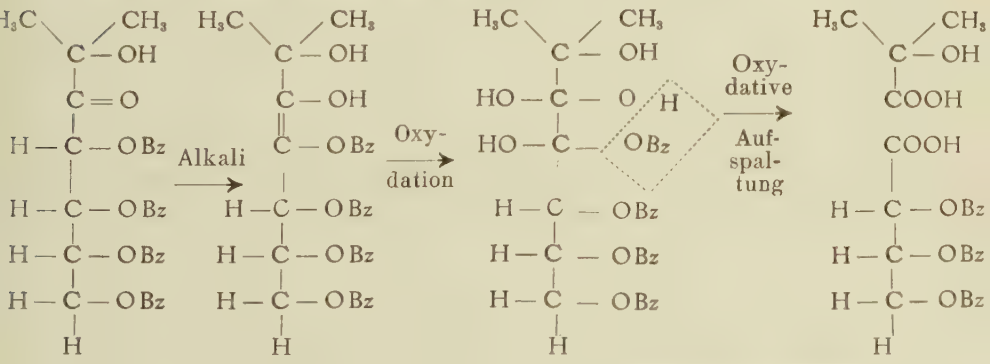
OH-Gruppe gegen Brom ausgetauscht werden kann, was jedoch in der Kälte meist nicht eintritt. Die Behandlung der 1,1-Dimethyltetrabenzoylfructose mit diesem Reagenz ergab nur sirupöse bzw. amorphe uneinheitliche Substanzen.

Die Einwirkung von Titantetrachlorid auf das Benzoat nach dem Verfahren von Pacsu[31]), mit Hilfe dessen man Substitution der an der maskierten Aldehyd- bzw. Ketongruppe der Lactolformen der Zucker befindlichen Acylgruppe durch Chlor erreicht, rief wohl Halochromie-Erscheinungen hervor, jedoch konnte neben zurückerhaltenem Ausgangsmaterial kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden.

Fernerhin wurde versucht die tertiäre Carbinolgruppe durch Behandlung des Benzoats mit Acetanhydrid nachzuweisen. Auch hier entstanden nur sirupöse Produkte.

Alle erörterten bekannten Verfahren ergaben somit negative Resultate. Der Verlauf der Bromwasserstoff-Eisessig-Reaktion sowie der Titantetrachlorid-Reaktion vor allem sprechen für das Vorliegen der Ketonform. Interessant ist dabei der Vergleich mit dem Verhalten der von Carls[23]) untersuchten Tetraacetyl-1,1-dimethylfructose. Auch hier verliefen die beiden genannten Reaktionen negativ, während indessen die Behandlung mit Phosphorpentachlorid ein sirupöses Produkt mit einem Gehalt von 3 Cl ergab. Es scheint sich demnach bei beiden Derivaten der 1,1-Dimethylfructose um analoge Modifikationen zu handeln, wenngleich der positive Beweis dafür noch aussteht.

Bei der Oxydation der 1,1-Dimethyl-tetrabenzoylfructose mit Kaliumpermanganat kann die Reaktion theoretisch am leichtesten in der Weise erfolgen, daß Enolbildung zwischen C_2 und C_3 eintritt, und darauf das Molekül an dieser Stelle aufgesprengt wird im Sinne des folgenden Schemas (unter der Voraussetzung, daß das Benzoat in der Oxoform vorliegt):



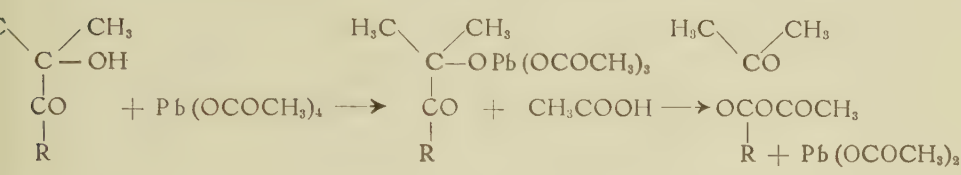
[31]) B. 61, 1511 (1928).

Weniger wahrscheinlich ist in alkalischer Lösung die Aufspaltung der Kohlenstoffkette zwischen C_1 und C_2, der Hydratbildung am C_2 vorangehen müßte, worauf dann unter Entladung des O-Ions am Kohlenstoffatom 1 oxydative Spaltung des Moleküls eintreten könnte. Diese Reaktion wird jedoch in neutralem Milieu leicht erfolgen können.

Bei der Anwendung von Bleitetraacetat zur Konstitutions-Ermittelung ging ich von folgenden Erwägungen aus: Die Untersuchungen von Criegee haben ergeben, daß die Verbindungen mit zwei freien benachbarten Hydroxylgruppen bei der Behandlung mit Bleitetraacetat der Glykolspaltung unterworfen sind [32]), bei Polyoxyverbindungen ist der Reaktionsverlauf komplizierter, was also auf die Zucker zutrifft und auch von Criegee untersucht worden ist. Verbindungen mit maskierten benachbarten Hydroxylgruppen werden nicht oder zum mindesten sehr schwer gespalten. Criegee konnte weiterhin die Einwirkung von Pb(4)-Salzen auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe dahingehend aufklären [33]), daß die Reaktion in drei Richtungen erfolgen kann: 1) dehydrierend; 2) acetylanlagernd unter Aufrichtung der Doppelbindung; 3) substituierend, indem in Nachbarstellung zur Doppelbindung stehende H-Atome durch OH ersetzt werden, wobei die Doppelbindung erhalten bleibt. Reaktion 1) ist selten erhalten worden, während Reaktion 2) und 3) meist gekoppelt auftritt. Reaktion 3), also ausschließliche Substitution, konnte von Criegee in keinem Falle festgestellt werden. Eine Glykolspaltung ist bei dem Benzoat der 1,1-Dimethylfructose kaum zu erwarten, da keine zwei freien benachbarten Hydroxylgruppen vorhanden sind. Das Molekül enthält zwar auch keine C=C-Doppelbindung, wohl aber eine C=O-Doppelbindung (im Falle des Vorliegens der offenen Form), die man insofern vergleichen kann, als beide Doppelbindungstypen die in ihrer Nähe befindlichen H-Kerne lockern. Im Falle des Vorliegens der offenen Form ist als wahrscheinlich anzunehmen, daß sich zunächst eine Enolform bildet (mit der Doppelbindung zwischen C_2 und C_3), und diese dann weiter reagiert, indem unter Aufrichtung der Doppelbindung Acetyl angelagert wird oder aber Substitution von zur Doppelbindung benachbarten H-Atomen durch O-Acetyl eintritt, wobei die letztere Annahme auf Grund der Criegee'schen Arbeiten wenig wahrscheinlich ist, oder aber, daß die beiden genannten Reaktionen nebeneinander hergehen. Die Reaktion könnte aber theoretisch auch so verlaufen, daß durch die von der CO-Gruppe ausgehenden Nebenvalenzkräfte das H-Atom der tertiären OH-Gruppe am Kohlenstoffatom 1 gelockert und gegen den Blei-

[32]) B. 64, 260 (1931); Z. angew. Ch. 37, 153.
[33]) A. 481, 263 (1930).

tetraacetat-Rest ausgetauscht wird unter Freiwerden von Essigsäure, sodann unter Abspaltung von Bleidiacetat Aufsprengung des Moleküls zwischen C_2 und C_1 stattfindet im Sinne des folgenden Schemas:



Bei Vorliegen der Lactolform ist Aufspaltung des Moleküls weder zwischen C_1 und C_2 noch zwischen C_2 und C_3 in der geschilderten Weise möglich, da dafür die Voraussetzung, das Vorhandensein der CO-Gruppe, fehlt. Dagegen könnte vielleicht eine Sprengung des Moleküls an den beiden Stellen eintreten, an denen der Sauerstoffring eingreift. Natürlich kann als Nebenreaktion sowohl im Falle des Vorhandenseins der Oxo- als auch der Cycloform theoretisch Umesterung, also Austausch der Benzoylgruppen gegen Acetyl stattfinden. Die Bleitetraacetat-Reaktion schien somit geeignet, im Falle des Tetrabenzoats der 1,1-Dimehylfructose eine Entscheidung über Ring- oder Kettenstruktur zu treffen, weiterhin auch allgemeinerer Anwendung fähig zu sein, und ein Verfahren zur Konstitutions-Aufklärung der Derivate der 1,1-disubstituierten Fructosen abzugeben.

Zieht man in Erwägung, daß theoretisch auch H-Atome der CH_3-Gruppen durch O-Acetyl ersetzt werden können, so liegt es nahe, daran zu denken, daß diese Reaktion auch bei der Diaceton-1,1-dimethylfructose eintreten kann. Da in beiden Verbindungen, dem Benzoat einerseits und der Diacetenverbindung andererseits, das Kohlenstoffatom 1 infolge des Vorhandenseins der beiden Methylgruppen über keine C-H-Bindung verfügt, erstreckt sich der lockernde Einfluß der CO-Gruppe auch auf die beiden CH_3-Gruppen, so daß theoretisch dort der Angriff des Bleitetraacetats erfolgen kann.

Gänzlich anders muß der Reaktionsverlauf bei der Bleitetraacetat-Einwirkung auf den Grundkörper der besprochenen Verbindungen, die β-Diacetonfructose, sein. Da diese Substanz eine freie primäre Carbinolgruppe hat, alle anderen OH-Gruppen aber geschützt sind, ist zu erwarten, daß ein Angriff an dieser Stelle des Moleküls erfolgt. Es können theoretisch drei verschiedene Reaktionen eintreten: 1) Veresterung der OH-Gruppe; 2) Substitution eines oder beider H-Atome am C_1 durch O-Acetyl; 3) Oxydation

zur Aldehyd- bzw. Carboxylgruppe, wobei 1) und 2) auch nebeneinander hergehen können.

Ähnlich den 1,1-Dimethylfructose-Verbindungen sollten sich die Derivate der freien Fructose verhalten bei der Einwirkung von Bleitetraacetat, vorausgesetzt natürlich, daß bei den ersteren die Reaktion nicht nur in einer Substitution eines oder mehrerer H-Atome der CH_3-Gruppen durch O-Acetyl besteht. Unterschiedlich kann das Verhalten der beiden Verbindungstypen dadurch sein, daß die Stabilitäts- und Abschirmungs-Verhältnisse infolge der Verschiedenheit der Substituenten am Kohlenstoffatom 1, einmal 2 Methylgruppen, im anderen Fall 2 Wasserstoffatome, nicht die gleichen sind. Jedoch besteht prinzipiell bei den Oxoformen der Acylderivate der Fructose die Möglichkeit zur Enolbildung, oxydativen Aufspaltung und Substitution genau wie bei denen der 1,1-Dialkylfructose. Auch die Erwägungen über das mögliche Verhalten der Lactolformen sind hier die gleichen.

Leichter als bei den 1,1-dialkylierten Fructosen sollte theoretisch der Angriff des Bleitetraacetats auf die am C_1 durch zwei Benzylgruppen beschwerten Fructosederivate erfolgen, da durch die Anwesenheit zweier Benzolkerne in den Substituenten am C_1 die H-Kerne gelockert werden, und so das Molekül der Oxydation bzw. der oxydativen Spaltung geneigter wird.

Bei der Oxydation der Tetrabenzoyl-1,1-dimethyl-fructose mit Kaliumpermanganat, die unter verschiedenen Bedingungen vorgenommen wurde, erfolgte praktisch kein Angriff, es wurden stets etwa 90% Ausgangsmaterial zurückerhalten. Von Oxydationsversuchen in stark alkalischem Milieu mußte abgesehen werden, da unter dieser Bedingung die Benzoylgruppen abgespalten werden.

Dagegen hoffte ich, durch Oxydation in neutralem Milieu (bzw. praktisch in schwach saurem) mit Bleitetraacetat zum Ziele zu kommen und eine Molekülspaltung zu erreichen. Die Reaktion wurde in allen Fällen in benzolischer Lösung vorgenommen. Es wurden 1—2 Mol. Bleitetraacetat angewendet, die jeweils bei genügend langer Reaktionsdauer auch verbraucht wurden. Bei einem der ersten Ansätze gelang es, aus dem sirupösen Reaktionsprodukt ein Bleisalz der Zusammensetzung des tetrabenzoylarabonsauren Bleis zu isolieren. Aceton konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Da es in diesem Falle gelungen war, ein definiertes Bleisalz, wenn auch nur in schlechter Ausbeute, zu isolieren, wurde noch eine ganze Reihe von Versuchen in dieser Richtung unternommen, deren Aufarbeitung sehr verschieden gestaltet wurde. Stets wurden große Mengen (besonders bei Behandlung des Reaktionsgutes mit Bleioxyd) brauner basischer Bleisalze uneinheitlicher Zusammensetzung mit wechselndem Pb-Gehalt (37—50%) erhalten. Es gelang

nicht, aus diesen durch Fällung des Bleis eine definierte Substanz zu isolieren. Die Abtrennung der gelb bis braun gefärbten Bleisalze von dem eigentlichen Reaktionsgut gestaltete sich sehr schwierig. Daher ist es nicht ausgeschlossen und auch nicht zu vermeiden, daß jeweils in den als einheitlich betrachteten weißen neutralen Bleisalzen mehr oder weniger kleine Mengen basischer Salze enthalten waren. Es gelang bei einem größeren Ansatz, eine größere Menge eines Bleisalzes der Zusammensetzung des neutralen Pb-Salzes der Tetrabenzoylarabonsäure zu isolieren. Bei der Vereinigung der neutralen Bleisalze mehrerer Ansätze und Fällung des Bleis resultierte eine Substanz, deren Analyse einen C-Gehalt ergab, der dem der Tetrabenzoylarabonsäure entsprach, während der H-Wert stets etwa 1% zu hoch lag. Eine nach der Methode von Kuhn und Roth durchgeführte Benzoylgruppen-Bestimmung ergab einen Benzoyl-Gehalt, der zwischen 3 und 4 Benzoylgruppen lag. Demnach könnte in der alkoholischen Lösung zu einem kleinen Teil Benzoesäure abgespalten worden sein, da der Wert bei der mit dem Bleisalz durchgeführten Bestimmung bei 4 Benzoylgruppen lag, wahrscheinlicher ist es mir jedoch, daß die Differenz durch die Ungenauigkeit der Methode verursacht wurde, was dann dazu führte, ein Verfahren zur Benzoylgruppen-Bestimmung auszuarbeiten (S. 17 und S. 41). Die geringen reduzierenden Beimengungen ließen sich nicht aus der bleifreien Substanz entfernen. Bei Durchführung der Bleitetraacetat-Reaktion in Gegenwart von Bleioxyd wurde entgegen der Erwartung, daß dadurch Enolisierung und bessere Aufspaltung des Moleküls erreicht werden würde, reaktionshemmende Wirkung beobachtet, indem erhebliche Mengen unverändertes Benzoat zurückerhalten wurden. Auch die Vornahme der Reaktion in Gegenwart von Eisessig, die aus der Erwägung heraus geschah, daß dadurch Addition bzw. Substitution durch Acetyl begünstigt werden würde, erwies sich als ungünstig. Neben unverändertem Ausgangsmaterial wurden Pb-Salze mit hohem Blei-Gehalt (40%) isoliert. Die mit den Reaktionsprodukten mehrerer Ansätze, bei denen auf eine nochmalige Isolierung des neutralen Bleisalzes verzichtet wurde, durchgeführte Acetyl-Bestimmung (mit der entbleiten sirupösen Substanz) ergab Werte, die $^1/_3$ bis $^1/_2$ des für die Monoacetyl-Verbindung berechneten Acetyl-Gehaltes betrugen.

Die Konstitution des Tetrabenzoats der 1,1-Dimethylfructose sicherzustellen, gelang leider nicht. Die in der vorliegenden Arbeit erörterten Daten sprechen wohl für die Annahme der Keton-Modifikation, jedoch sind die Befunde nur negativer Natur, ein positiver Beweis konnte nicht erbracht werden.

Bei der Einwirkung von Bleitetraacetat auf Tetraacetylfructose

wurde neben Bleisalzen mit hohem Pb-Gehalt (65%) ein Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Demnach schien sich die untersuchte Verbindung ähnlich dem Benzoat zu verhalten.

Die Bleitetraacetat-Ansätze wurden unter denselben Bedingungen wie die mit den Acylderivaten mit 1,1-Dimethyl-diacetonfructose durchgeführt. In allen Fällen (bei Umsetzung mit 1—3 Mol. Pb $(OCOCH_3)_4$) wurden 30—50% unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Der daneben erhaltene Sirup konnte teilweise zur Krystallisation gebracht werden, die daraus isolierten Bleisalze wiesen sehr hohen Pb-Gehalt auf (80%), so daß ich auf das Vorliegen basischer Formiate schloß. Die bei der Hochvakuum-Destillation jeweils erhaltene sirupöse Substanz, die bei der Behandlung mit Benzin krystallisierte (unveränderte Diaceton-Verbindung), enthielt praktisch kein Acetyl. Wurde die Reaktion in Gegenwart von Bleioxyd vorgenommen, so stieg der Prozentsatz des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials auf etwa 85%. Der Befund, daß im letzteren Fall wesentlich weniger 1,1-Dimethyl-diacetonfructose angegriffen wurde, ist dadurch zu erklären, daß in Gegenwart von freier Essigsäure Aceton abgespalten, und nun das ungeschützte Molekül oxydiert und zerschlagen wird, während in Gegenwart von Bleioxyd die Essigsäure sofort jeweils gebunden, und dadurch Aceton-Abspaltung verhindert wird. Daß überhaupt Reaktion mit Bleitetraacetat eintritt, läßt sich wahrscheinlich auf die Anwesenheit des einen aktiven H-Atoms im Molekül (in der tertiären Hydroxylgruppe am C_1) zurückführen, dessen Vorhandensein nach dem Verfahren von Tschugaeff-Zerewitinoff nachgewiesen wurde. Zusammenfassend läßt sich über die Ansätze mit der Diaceton-Verbindung folgendes sagen: Die genannte Verbindung verhält sich grundsätzlich anders als das Benzoat. Eine Einführung von O-Acetyl in die Methylgruppen konnte nicht nachgewiesen werden. Diese Tatsache beweist, daß die Wirkung des Bleitetraacetats auf das Benzoat nicht allein in einer Substitution bestehen kann, da diese dann auch bei der Aceton-Verbindung hätte eintreten müssen. Dagegen ist es nicht als ausgeschlossen anzusehen, daß bei dem Benzoat neben der Oxydation noch Substitution eintritt.

Die Behandlung von β-Diacetonfructose mit Bleitetraacetat ergab ein sirupöses, stark acetylhaltiges Produkt, aus dem noch Ausgangsmaterial isoliert wurde. Oxydativer Angriff des Moleküls konnte nicht nachgewiesen werden. In Gegenwart von Bleioxyd verlief die Reaktion in der Weise, daß fast quantitativ β-Diacetonfructose zurückerhalten wurde. Somit zeigte es sich, daß die freiwerdende Essigsäure die Acetylierung verursachte.

Da nun diese Untersuchungen in der Erkenntnis des Reaktions-Mechanismus der Bleitetraacetat-Reaktion nicht weiter brachten, wurde dazu übergegangen, die Umsetzung an Derivaten der freien Fructose, deren Konstitution feststeht, zu untersuchen, um bei gleichem oder gänzlich anderem Verhalten Rückschlüsse auf die Konstitution des fraglichen Benzoats tun zu können.

Die Pentabenzoyl-keto-fructose [30]) verhielt sich anders als die Acylderivate der 1,1-Dimethylfructose bei der Oxydation mit Bleitetraacetat, es wurde Ausgangsmaterial zurückerhalten, daneben kleine Mengen eines Sirups sowie geringe Mengen basischer Bleisalze. Merkwürdig ist der große Widerstand, den die 1,3,4,5,6-Benzoylfructose der Oxydation entgegensetzt. Diese Tatsache ist wohl nur so zu erklären, daß das Molekül durch das Vorhandensein der fünf Benzoylgruppen und damit von fünf Benzolkernen sehr gut abgeschirmt und stabilisiert ist.

Die Behandlung der 1,3,4,5-Tetrabenzoylfructopyranose mit Bleitetraacetat ergab neben basischen Salzen und einem sirupösen Produkt Ausgangsmaterial zurück. Bei der Hochvakuum-Destillation des sirupösen Reaktionsproduktes trat Abspaltung von Benzoesäure ein, während der dunkel gefärbte Rückstand nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Offensichtlich ist der Reaktionsverlauf bei diesem Derivat der Fructose auch nicht übersichtlicher, so daß daraus keinerlei Schlüsse auf die Konstitution des in Frage stehenden Benzoats gezogen werden können. Das Ausbleiben der Oxydations-Reaktion ist wohl, wie im Falle der Pentabenzoylfructose, durch die guten Stabilitäts-Verhältnisse infolge des Vorhandenseins der Benzoylgruppen zu erklären.

Es war beabsichtigt, die Bleitetraacetat-Reaktion nun an einem Benzoat der 1,1-Dibenzylfructose zu untersuchen. Die Benzoylierung der 1,1-Dibenzylfructose verlief jedoch in schlechter Ausbeute, vor allem aber konnte das Benzoat nur sehr schwer zur Krystallisation gebracht werden. Bei der analytischen Untersuchung dieses Benzoats war es notwendig, die Benzoylgruppen zu bestimmen. Dabei wurde, nach Ausprobieren verschiedener Fällungs-Verfahren, eine Benzoylgruppen-Bestimmung nach der Sublimations-Methode für äthanollösliche Zuckerderivate ausgearbeitet. Die Benzoesäure-Sublimations-Methode als solche ist in der Literatur bekannt, jedoch meines Wissens nur zur Abtrennung von Benzoesäure aus Pflanzenextrakten, Nahrungsmitteln u. ä. [34]) gebraucht, dagegen nicht zur Benzoylgruppen-Bestimmung in Benzoaten herangezogen worden.

---

[34]) Testoni, Z. 1910, 1, 204; De Jong, Z. 1910, 1, 479; Buitenzoog, Rec. trav. chim. Pays Bas, 28, 342 (1909); Steenbock, Z. 1912, 1, 1930; Philippe, Z. 1912, 1, 288 und Z. 1912, 2, 82; Krüger, Z. 1913, 2, 818 usw.

Da die Dibenzyl-benzoylfructose aus den oben erwähnten Gründen schwer zugänglich war, wurde für den Ansatz mit Bleitetraacetat das entsprechende Tetraacetat genommen [22]). Es wurde ein sirupöses Reaktionsprodukt erhalten, aus dem bei der Hochvakuum-Destillation eine geringe Menge eines farblosen Öls überging. Dem Siedepunkt und den Löslichkeits-Eigenschaften nach könnte es sich dabei um das Diphenylcarbinol gehandelt haben, während der zuerst gehegte Verdacht auf Diphenylaceton ausschaltete, jedoch ließen sich mit den kleinen Mengen keine weiteren Umsetzungen durchführen. Aus dem Rückstand der Hochvakuum-Destillation konnte nichts isoliert werden.

In Analogie zu den Versuchen mit den Aceton-Verbindungen der Dialkylfructose wurde das Verhalten der 1,1-Dibenzylfructose gegenüber Bleitetraacetat geprüft, mit dem Ergebnis, daß 85% unverändert zurückerhalten wurden. Demnach scheinen sich die aromatischen Acetonzucker in ihrem Verhalten gegenüber Bleitetraacetat nicht wesentlich von den aliphatischen zu unterscheiden.

Es gelang leider nicht, den Reaktions-Mechanismus der Bleitetraacetat-Reaktion aufzuklären, da die Methode zur Erreichung dieses Ziels nicht geeignet war.

Zum Schluß seien noch einige Untersuchungen angeführt, die nicht unmittelbar im Rahmen des vorstehend geschilderten Gebietes liegen:

Es wurde auf die Versuche von Hecht [21]) zurückgegriffen, und die Spaltung der 1,1-Dimethyl-diacetonfructose sowie die Reacetonierung der 1,1-Dimethylfructose vorgenommen, um zu prüfen, ob dabei dieselben Monoaceton-Verbindungen entstehen. Die Spaltung wurde in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung vorgenommen, und die Drehung verfolgt. Die Spaltungskurve zeigte dasselbe Bild wie die von Hecht gegebene: die negative Drehung des Ausgangsmaterials geht im Verlauf der Reaktion zurück, die Drehung wird nach rechts verschoben, was der Bildung der Monoaceton-Verbindung entspricht. Bei der Acetonierung wurde neben viel Ausgangsmaterial ein Sirup erhalten, der acetyliert wurde. Die aus der Spaltung erhaltene 1,1-Dimethyl-2,3-Isopropyliden-fructopyranose wurde gleichfalls der Acetylierung unterworfen. Die beiden Acetate waren nicht identisch. Bei der Acetylierung der Monoaceton-Verbindung entstand die 1,1-Dimethyl-2,3-isopropyl-4,5-diacetyl-fructopyranose, während auf die Untersuchung der bei der Acetylierung des sirupösen Reaktionsproduktes der Acetonierung entstandenen Substanz verzichtet wurde, da die Ausbeute sehr schlecht war. Daß die Acetonierung anders verlief, als Hecht sie beschrieben hat, lag wahrscheinlich daran, daß reineres Ausgangsmaterial als bei den Hecht'schen Versuchen verwendet wurde.

B. Experimenteller Teil.

1. Das Ausgangsmaterial.

Die Darstellung der β-Diacetonfructose sowie die Oxydation zu Diaceton-2-ketogluconsaurem Kalium erfolgte nach Ohle und Wolter[1]).

Diaceton-2-Keto-gluconsäure[1]).

312 g Kalium-Salz wurden im Schütteltrichter mit 1,5 l absolutem Äther überschichtet (die Verwendung von abs. Äther erwies sich als notwendig, bei der Extraktion mit gew. Äther war die Säure nicht zur Krystallisation zu bringen), mit der berechneten Menge 5n-Schwefelsäure (196 ccm) durchgeschüttelt, und die wässrige Schicht nach Abtrennung der ätherischen Lösung nochmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Äther-Extrakte wurden mehrmals mit wenig Eiswasser gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet, und der Äther abdestilliert. Der zurückbleibende Sirup krystallisierte in der Kälte beim Durchkneten. Ausbeute: 240 g (etwa 90%).

1,1-Dimethyl-diacetonfructose (nach Ohle und Hecht[2]).

Die Darstellung erfolgte wie in der genannten Literaturstelle angegeben, jedoch wurde auf eine Fraktionierung der bei der ersten Grignardierung entstehenden beiden Reaktionsprodukte, des als Hauptprodukt entstehenden 1-Methyl-diacetonglucosons und der in in geringer Menge anfallenden 1,1-Dimethyldiacetonfructose, verzichtet, und das Gemisch der Nachgrignardierung unterzogen. Die zur Umsetzung nötige Menge Methylmagnesiumjodid wurde so berechnet, als ob das gesamte Reaktionsgut aus dem Glucoson bestände.

Der Nachweis der tertiären OH-Gruppe in der 1,1-Dimethyldiacetonfructose wurde mit Hilfe des Verfahrens von Tschugaeff-

[1]) B. 63, 843 (1930).
[2]) A. 481, 240 (1930).

Zerewitinoff[3]) erbracht. Die Bestimmung von aktivem Wasserstoff lieferte die Werte:

H_{akt}: 1,13; 1,06

0,1304 g Substanz: 12,66 ccm CH_4 (757 mm/20°)

0,1074 g Substanz: 9,74 ccm CH_4 (761,8 mm/20°)

1,1-Dimethylfructose[2]).

Da es für meine Versuche nur darauf ankam, die 1,1-Dimethylfructose zu gewinnen, wurde die Spaltung der 1,1-Dimethyl-diacetonfructose quantitativ durchgeführt. Dazu wurde die Spaltung in wässriger Lösung gewählt, und die von Ohle und Hecht beschriebene Darstellung zur Verkürzung der Reaktionsdauer variiert. Dazu wurden 20 g der Diaceton-Verbindung in 60 ccm $\frac{n}{2}$ H_2SO_4 gelinde auf dem Wasserbad erwärmt. Nach etwa 1-stündigem Kochen war die Reaktion zu Ende, was durch Beobachtung des Drehungsverlaufs bei Testversuchen festgestellt wurde. Längeres Kochen erwies sich als schädlich, da dann Braunfärbung unter teilweiser Zersetzung eintrat. Danach wurde mit etwa 200 ccm Wasser verdünnt, mit Bariumcarbonat neutralisiert, und nach Abfiltrieren des Bariumsulfat-Niederschlages die Lösung im Vakuum zur Trokkene eingedampft, wobei die Badtemperatur 50° nicht übersteigen darf. Der Krystallkuchen lieferte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol reines Material. Ausbeute: 10,5 g (73% d. Th., ber. auf die umkrystallisierte Substanz).

2. Darstellung und Reaktionen der Tetrabenzoyl-1,1-dimethylfructose.

a) Darstellung.

2 g 1,1-Dimethylfructose (entspr. 1 Mol.) wurden in Pyridin gelöst und 6,1 g Benzoylchlorid (4½ Mol.) zugesetzt, über Nacht geschüttelt und 2 bis 3 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Danach wurde das Reaktionsgemisch in viel Wasser eingegossen und etwa 3 Stunden stehengelassen; während dieser Zeit wurde das Wasser mehrmals erneuert, und schließlich der zähe Sirup in abs. Äthanol gelöst, beim Erkalten krystallisierte das Benzoat in schönen Prismen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol rein waren und den Schmp. 149° zeigten. Aus-

[3]) B. 40, 2027 (1907).

beute an reinem Material: etwa 4,8 g (80%).
Analyse:

0,1324 g Substanz: 0,3370 g CO_2; 0,0578 g H_2O;
$C_{36}H_{32}O_{10}$ (624,25)
Ber. 69,20% C; 5,17% H
Gef. 69,40% C; 4,89% H

Benzoylgruppen-Bestimmung nach der Sublimations-Methode (Beschreibung des Verfahrens S. 41):

16,2 mg Substanz: 12,5 mg C_6H_5COOH
Ber. für 4 C_6H_5CO: 67,31% C_6H_5CO
Gef.: 66,67% C_6H_5CO

Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = +\ 69{,}93^0\ (c = 2{,}2002;\ \alpha_D = +\ 1{,}4^0)$$

Es erwies sich als ungünstig, die Benzoylierung mit der gerade ausreichenden Menge Benzoylchlorid (4 Mol.) vorzunehmen, da dann die Ausbeute wesentlich schlechter wurde.

b) Verhalten des Tetrabenzoats der 1,1-Dimethylfructose gegen Phosphorpentachlorid.

1. Ansatz: 2 g des Benzoats wurden mit 1,34 g PCl_5 (2 Mol.) trokken auf dem Wasserbad erwärmt; nach etwa einer Stunde war die Gesamtmenge der Substanz verflüssigt. Phosphoroxychlorid konnte nicht im Vakuum abdestilliert werden. Die Lösung wurde in Äther aufgenommen, mit Eiswasser zersetzt, und die ätherische Schicht mit Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt. Der Äther wurde im Vakuum abdestilliert, es blieb ein Sirup zurück (etwa 1 g). Krystallisationsversuche aus Benzin, Benzol, Essigester und Alkohol waren vergeblich.
Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = +\ 38{,}35^0\ (c = 2{,}060;\ \alpha_D = +\ 0{,}79^0)$$

Halogen-Bestimmung nach Carius:

0,1674 g Substanz: 0,0358 g AgCl
Ber. für 1 Cl ($C_{36}H_{31}O_9Cl$): 5,52% Cl
Ber. für 2 Cl ($C_{36}H_{32}O_9Cl_2$): 10,44% Cl
gef. 8,25% Cl

2. Ansatz: 2 g Benzoat wurden mit 0,67 g PCl_5 (1 Mol.) in abs. Äther am Rückflußkühler gekocht, und die Aufarbeitung wie bei dem 1. Ansatz gestaltet. Nach dem Eindampfen der ätherischen Lösung im Vakuum wurde ein Sirup erhalten, der bis zur Gewichtskonstanz im Exsiccator aufbewahrt wurde. Der Chlor-Aufschluß ergab, daß nur minimale Mengen Chlor aufgenommen worden waren.

Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = + 69{,}05^0 \ (c = 2{,}100; \ \alpha_D = + 1{,}45^0)$$

c) Verhalten gegen Bromwasserstoff-Eisessig.

1. Ansatz: 2 g Benzoat wurden mit 20 g Bromwasserstoff-Eisessig über Nacht geschüttelt, mit Eiswasser versetzt, abgesaugt, der Niederschlag mit Eiswasser gewaschen und in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt, mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet, und der Äther im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand war sirupös und in Methanol, Benzol und Petroläther löslich. Durch Kochen des Sirups mit CH_3OH und Ag_2O konnte das Brom nicht entfernt werden, hingegen erfolgte beim Kochen mit NaOH nach Zugabe von HNO_3 und $AgNO_3$ Bildung von AgBr. Demnach müßte das Brom sehr fest haften (vermutlich am C_1). Aus der methylalkoholischen Lösung konnte kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden.

2. Ansatz: wurde mit denselben Mengen wie Ansatz 1 vorgenommen. Die während des Schüttelns ausgefallene Substanz wurde abgesaugt, mit Bicarbonat-Eiswasser gewaschen und über Ätznatron im Exsiccator getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol wurde sie durch Misch-Schmp. als Ausgangsmaterial identifiziert. Das Filtrat dieses Niederschlages wurde mit Eiswasser versetzt, wobei eine bräunliche amorphe Masse fiel, die nach Stehen im Exsiccator über Ätznatron weder aus CH_3OH noch C_2H_5OH, Eisessig, Benzol und Benzin krystallisierte. Ein Versuch, mittels Pyridin HBr abzuspalten sowie ein weiterer Versuch, das Brom mit Phenylhydrazin herauszunehmen, war erfolglos. Das amorphe Reaktionsprodukt wurde schließlich in Äther gelöst, mit Bicarbonat-Lösung geschüttelt, und der Äther im Exsiccator abgedunstet.

Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = + 23{,}4^0 \ (c = 1{,}154; \ \alpha_D = + 0{,}27^0)$$

Halogen-Bestimmung nach Carius:

0,1181 g Substanz: 0,0490 g AgBr.
Ber. für 1 Br ($C_{36}H_{31}O_9Br$): 11,63% Br
Ber. für 2 Br ($C_{36}H_{32}O_9Br_2$): 20.81% Br gef. 17,65% Br

3. Ansatz: 4 g Tetrabenzoyl-1,1-dimethylfructose wurden mit 40 g Bromwasserstoff-Eisessig 18 Stunden geschüttelt. Auch hier wurde wieder neben unverändertem Ausgangsmaterial ein Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

d) Verhalten des Tetrabenzoats der 1,1-Dimethylfructose gegen Titantetrachlorid (nach Pacsu [4]).

Es wurden drei Ansätze unter verschiedenen Bedingungen gemacht. Einmal wurde das Reaktionsgut 3 Stunden auf dem Wasserbad bei 50° gehalten, bei einem 2. Ansatz 27 Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen, und schließlich bei einem 3. Ansatz 3 Stunden auf 60—70° erwärmt, wobei teilweise Zersetzung eintrat. Allen Ansätzen gemeinsam war, daß zunächst Gelbfärbung auftrat, die allmählich in dunkle Braunfärbung überging. Bei allen drei Versuchen wurde neben Ausgangsmaterial ein Cl-haltiger Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

e) Reaktion des Benzoats mit Acetanhydrid.

1. Ansatz: 0,5 g Substanz wurden mit 2,5 g Acetanhydrid auf dem Wasserbad etwa 1½ Stunden erwärmt, von ausgefallenem Ausgangsmaterial filtriert, und die Lösung im Vakuum bei 70—80° Badtemperatur eingedampft. Aus der zurückbleibenden sirupösen Masse konnte neben Ausgangsmaterial kein definiertes Reaktionsprodukt isoliert werden.

2. Ansatz: 1 g Benzoat + 6 g Acetanhydrid wurden 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Ausgangsmaterial wurde in diesem Fall nicht zurückgewonnen. Als Reaktionsprodukt wurde ein gelbgrüner Sirup erhalten, der nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und auch nach monatelangem Stehen noch sirupös war.

f) Oxydation der Tetrabenzoyl-1,1-dimethylfructose mit Kaliumpermanganat.

1. Ansatz: 1 g Substanz wurde mit 6,8 ccm 50%iger $KMnO_4$-Lösung (entspr. 2 Atomen O = 0,34 g $KMnO_4$) und 0,22 g $KHCO_3$ (1 Mol. auf 1 Mol. $KMnO_4$) in 50 ccm über Kaliumpermanganat destilliertem Aceton 12 Tage bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach dieser Zeit war ein nennenswerter Angriff nicht erfolgt, nur ganz geringe Mengen MnO_2 hatten sich gebildet, die Lösung war noch tief violett gefärbt. Aus der Lösung wurden etwa 90% Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

2. Ansatz: 1 g Benzoat wurde mit 6,8 ccm 5%iger $KMnO_4$-Lösung in 20 ccm Aceton 4 Stunden im CO_2-Strom gekocht, der ausgefallene Manganschlamm abfiltriert, und das Aceton abdestilliert. Aus

[4]) Pacsu, B. 51, 1511 (1928).

der wässrigen Lösung fielen 0,9 g unverändertes Benzoat aus, so daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde.

g) Oxydation der Tetrabenzoyl-1,1-Dimethylfructose mit Bleitetraacetat (Darstellung nach Dimroth und Schweizer [5]).

1. Ansatz: 1 g Substanz wurde in abs. Benzol gelöst, 0,71 g $Pb\text{-}(OCOCH_3)_4$ (1 Mol.) zugegeben und $4^1/_2$ Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. An einer Probe wurde festgestellt, daß der Ansatz noch nicht durchreagiert hatte. Daher wurde noch 2 Stunden am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf dem Wasserbad gekocht, danach mit Wasser durchgeschüttelt und zur Entfernung von Blei in die benzolische Lösung H_2S eingeleitet. Die schwach gelbe benzolische sowie die wässrige Lösung wurden getrennt im Vakuum eingedampft. Bei dem Eindampfen der wässrigen Lösung blieb nur ein minimaler Rückstand, der vernachlässigt wurde. Der Rückstand der benzolischen Lösung bestand aus einem Sirup, der in der Kälte erstarrte. Er zeigte schwaches Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung. Es gelang, diesen aus Benzol + Benzin krystallisiert zu erhalten, Schmp. 140—160°, Misch-Schmp. mit dem Benzoat vom Schmp. 149° : 136°.

2. Ansatz: 2 g Benzoat wurden mit 1,4 g $Pb\ (OCOCH_3)_4$ (1 Mol.) in abs. Benzol am Rückflußkühler 4 Stunden gekocht, das ausgefallene Bleidiacetat abgesaugt, und die benzolische Lösung im Vakuum eingedampft.

Ein Teil der benzolischen Lösung wurde mehrmals mit Wasser durchgeschüttelt und mit einer Lösung von 2,4-Dinitrophenylhydrazin versetzt. Es entstand eine schwache Fällung, die abfiltriert wurde, die Krystalle schmolzen bei 122°. Zur Identitäts-Prüfung wurde das Dinitrophenylhydrazon des Acetons hergestellt, das den Schmp. 123° zeigte. Der Misch-Schmp. lag bei 123°; jedoch entsprach die ausgefallene Menge Acetonphenylhydrazon keineswegs der theoretisch zu erwartenden (unter der Annahme daß quantitative Abspaltung von Aceton stattfindet), sie reichte gerade für die Schmelzpunkte aus.

Der Destillations-Rückstand wurde mit Benzol + Benzin behandelt. Schmp. des Pb-Salzes: 105—109°. Ausbeute etwa 0,09 g. Die Substanz gab (nach dem Kochen mit Natronlauge) keinen Fehling.

---

[5]) B. 56, 1975 (1923).

Spez. Drehung in Chloroform:

$[\alpha]_D^{20} = +\ 104{,}65^0$ ($c = 1{,}290$; $\alpha_D = 1{,}35^0$)

Analyse:

0,02903 g Substanz: 0,06177 g CO_2; 0,01051 g H_2O; 0,00469 g Verbrennungsrückstand = PbO

$C_{33}H_{28}O_{10}\ \frac{Pb}{2}$ (Blei-Salz der Tetrabenzoylarabonsäure, 684,8)

Ber. 57,83% C; 3,68% H; 15,13% Pb
Gef. 58,03% C; 4,05% H; 15,00% Pb

3. Ansatz: 2 g Benzoat wurden mit 1,4 g $Pb(OCOCH_3)_4$ in abs. Benzol 17 Stunden gekocht, nach dieser Zeit war alles Tetraacetat verbraucht. Das ausgefallene Bleidiacetat (0,87 g = 84%) wurde abgesaugt, und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Da der sirupöse Rückstand mit Benzin + Benzol sowie Äthanol nicht zur Krystallisation zu bringen war, wurde in Äther aufgenommen, wobei ein Teil ungelöst blieb, danach mit Bicarbonat-Lösung und Wasser geschüttelt, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt, schließlich mit Benzin versetzt und etwa eine Woche stehengelassen. Das Reaktionsprodukt wurde nur zum Teil krystallisiert erhalten (etwa 0,08 g), nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther + Benzin sowie Äthanol schmolz die Substanz bei 134—137°. Mit der ätherischen Benzin-Lösung wurde (nach dem Kochen mit NaOH) die Fehlingsche Reaktion gemacht, die positiv ausfiel.

Vorversuch zu Ansatz 4: Um zu prüfen, ob die Benzoyl-Verbindung mit PbO reagiert, wurde 1 g davon mit 1 g PbO in abs. Äthanol 4 Stunden gekocht. Beide Verbindungen wurden fast quantitativ zurückerhalten.

4. Ansatz: 2,5 g Benzoat wurden mit 1,75 g Bleitetraacetat (1 Mol.) in abs. Benzol 12 Stunden gekocht, der Bleidiacetat-Niederschlag (0,89 g = 69,3%) abgesaugt, und die benzolische Lösung mit 1,32 g PbO (1½ Mol. ber. auf die angewandte Menge $Pb(OCOCH_3)_4$) 2½ Stunden gekocht, der aus PbO + $Pb(OCOCH_3)_2$ bestehende Niederschlag abgesaugt (1,24 g) und der Trennung durch Kochen mit Wasser unterworfen, dabei blieb ein Rückstand von 0,78 g = 59% der angewandten Menge, mithin waren 0,46 g als $Pb(OCOCH_3)_2$ in Lösung gegangen.

Die benzolische Lösung wurde im Vakuum eingedampft und in abs. Äthanol mit 0,5 g PbO etwa 10 Minuten gekocht (0,43 g PbO zurückgewogen). Aus der alkoholischen Lösung fielen mehrmals braun bis gelb gefärbte Blei-Salze aus, die jeweils abfiltriert und aus absolutem Äthanol umkrystallisiert wurden. Die Analyse

ergab einen Blei-Gehalt von 39,54%, so daß es sich um basische Pb-Salze handelte. Endlich fiel ein weißes Pb-Salz vom Schmp. 133—135°.

Analyse:

0,03002 g Substanz; 0,06358 g CO_2; 0,01086 g H_2O; 0,00491 g PbO

$C_{33}H_{25}O_{10}\frac{Pb}{2}$ (684,8) ber. 57,83% C; 3,68% H; 15,13% Pb

gef. 57,76% C; 4,05% H; 15,18% Pb

5. Ansatz: wurde mit 2 g Benzoat und 2 Mol. = 2,8 g Pb $(OCOCH_3)_4$ in abs. Benzol vorgenommen, Kochdauer 9 Stunden. Die abgesaugte Menge Bleidiacetat betrug 1,26 g = 61,5%. Die benzolische Lösung wurde mit 1,4 g PbO (1 Mol.) 4 Stunden gekocht, filtriert und im Vakuum eingedampft, der Rückstand in abs. Äthanol aufgenommen, wobei eine braune schmierige Masse zurückblieb. Die alkoholische Lösung reduzierte Fehlingsche Lösung und reagierte sauer. Sie wurde 1½ Stunde mit 0,5 g PbO gekocht und filtriert. Genau wie bei dem vorigen Ansatz wurden mehrmals (etwa 6 mal) braune bis gelbe Blei-Salze abfiltriert, deren Pb-Gehalt 49.59% betrug, es handelte sich demnach um basische Salze mit uneinheitlichem Pb-Gehalt. Die danach ausfallende weiße Substanz schmolz bei 101°.

6. Ansatz: wurde mit 10 g Tetrabenzoyl-1,1-dimethylfructose und einem Mol. Bleitetraacetat in abs. Benzol vorgenommen. Nach 6 Stunden war die Reaktion beendet. Es wurde nun 1 Mol. PbO = 3,6 g zugegeben, ohne vorher zu filtrieren und etwa 3 Stunden gekocht. Die Aufarbeitung wurde wie bei Ansatz 5 vorgenommen. Aus der alkoholischen Lösung fielen auch hier zunächst mehrmals basische Pb-Salze (Gesamtmenge etwa 2,3 g). Diese Salze wurden in Methanol aufgeschlämmt und zur Entfernung des Bleis H_2S eingeleitet. Das ausgefallene PbS wurde in $PbSO_4$ übergeführt. 1,2660 g $PbSO_4$ entsprechen 0,8655 g Pb = 37,6% (bezogen auf die 2,3 g Pb-Salze).

Die methylalkoholische Lösung wurde auf dem Wasserbad erwärmt und in dem Maße, in dem Methanol verdampfte, Wasser zugegeben. Schon zu Beginn des Erwärmens fiel aus der Lösung etwas aus. Im Ganzen wurde 2 Stunden erwärmt, dann die stark saure Lösung über Nacht stehengelassen. Die ausgefallene Substanz wurde mit Äther + Benzin ausgekocht, wobei ein grauweißer Rückstand blieb, der sich leicht in Äthanol, Aceton und Essigester löste und aus viel Äther + Benzin umkrystallisiert wurde, Schmp. 176—177°. Aus der Halbmikro-C-H-Bestimmung war zu ersehen, daß es sich nicht um eine einheitliche Substanz handelte. Aus der wässrigen Lösung, die sich als optisch inaktiv

erwies und keinen Fehling gab, fiel bei weiterem Stehen abgespaltene Benzoesäure aus.

Aus der alkoholischen Lösung fielen nach Entfernung der basischen Bleisalze bei dem Einengen etwa 1.0 g weiße Pb-Salze vom Schmp. 133—135°. Aus den Mutterlaugen fiel nachträglich noch etwas Substanz aus, die mit der Hauptmenge identisch war. Bei völligem Eindunsten des Alkohols blieb ein gelb-grüner Sirup zurück. Mit dem Pb-Salz vom Schmp. 133—135° wurde eine Benzoylgruppen-Bestimmung nach Kuhn und Roth[6]) gemacht. Letztere Methode wurde insofern geändert, als die Verseifung in alkoholischer Lösung mit 30%iger NaOH vorgenommen, dann 50%ige H_2SO_4 im Überschuß zugegeben und über Nacht stehengelassen wurde. Die weitere Ausführung der Bestimmung erfolgte, wie in der Literatur angegeben:

0,03045 g Substanz: 5,466 ccm $\frac{n}{30}$ NaOH

$C_{33}H_{25}O_{10}\frac{Pb}{2}$ (684.8) Ber. für 4 C_6H_5CO: 61,33% C_6H_5CO

Gef. : 62,89% C_6H_5CO

Eine Probe des Pb-Salzes wurde in abs. Äthanol gelöst, H_2S eingeleitet, und der Alkohol abdestilliert. Es blieb ein Öl zurück, das erstarrte und bei Behandlung mit Alkohol krystallisierte, Schmp. 135°.

Zu einem größeren Spaltungs-Ansatz wurden die Pb-Salze der Ansätze 3, 4, 5 und 6 vereinigt und 0.7 g davon in Äthanol gelöst, sodann H_2S eingeleitet. Auch hier blieb ein Sirup zurück, der aus Alkohol krystallisierte, Schmp. 134—136°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmp. auf 136—140°. Die Substanz zeigte ganz schwaches Reduktions-Vermögen, das wohl von Verunreinigungen herrührte, die sich jedoch auch durch Aufnehmen in Äther und Durchschütteln mit sehr verd. Natronlauge, Eindampfen der Lösung und Lösen des zurückbleibenden Sirups nicht entfernen ließen. Aus den alkalischen Waschwässern fielen nur geringe Mengen beim Ansäuern aus, sie wurden vernachlässigt.

Spez. Drehung in Chloroform:

$[\alpha]_D^{20} = +75{,}35°$ ($c = 2{,}4950$; $\alpha_D = +1{,}88°$)

Analyse:

0.03177 g Substanz: 0.07939 g CO_2; 0.01585 g H_2O

$C_{33}H_{26}O_{10}$ (Tetrabenzoyl-arabonsäure, 582,2)

Ber. 68,02% C; 4,50% H

Gef. 68,15% C; 5,58% H

[6]) B. 66, 1275 (1933).

Benzoylgruppen-Bestimmung nach Kuhn und Roth (Methode wieder wie auf der vorigen Seite beschrieben, geändert):

0,02513 g Substanz: 4,796 ccm $\frac{n}{30}$ NaOH

Ber. für 4 C_6H_5CO : 72,14% C_6H_5CO
Ber. für 3 C_6H_5CO : 65,87% C_6H_5CO gef. 66,86% C_6H_5CO

Die Bestimmung stimmte demnach annähernd auf die Tribenzoyl-arabonsäure (Benzoyl in alkoholischer Lösung teilweise abgespalten?).

Um zu beweisen, daß die bei diesen Ansätzen isolierte Substanz Tetrabenzoyl-arabonsäure bzw. deren Bleisalz war, wurde die Darstellung dieser Säure, welche meines Wissens nicht bekannt ist, in Angriff genommen. Durch Identitäts-Prüfung sollte so der Reaktions-Verlauf der Bleitetraacetat-Reaktion sichergestellt werden. Dazu wurde die 2-Keto-d-gluconsäure (durch Abspaltung des Acetons aus der entsprechenden Diaceton-Verbindung) nach Ohle und Behrend [7]) dargestellt und zu d-Arabonsäure [7]) oxydiert und letztere in ihr Brucin-Salz (durch Lösen ihres K-Salzes in Wasser und Zugabe der berechneten Menge HCl und Brucin in wässriger Lösung) übergeführt. Das zur Entfernung des Krystallwassers in der Trockenpistole bei 100° getrocknete Brucin-Salz wurde 24 Stunden mit 4 Mol. Benzoylchlorid in Pyridin geschüttelt. Es gelang auf diesem Wege nicht, das Brucin-Salz zu benzoylieren. Weitere Versuche zur Darstellung der benzoylierten Arabonsäure wurden, entgegen der ursprünglichen Absicht, nicht unternommen, da es nicht gelang, bei den in der Zwischenzeit durchgeführten Ansätzen mit Bleitetraacetat wiederum eine Substanz der Zusammensetzung des tetrabenzoyl-arabonsauren Bleis zu isolieren.

7. Ansatz: 10 g Tetrabenzoyl-1,1-dimethylfructose wurden mit 7 g $Pb(OCOCH_3)_4$ unter Zusatz von 14 g PbO (4 Mol.) etwa 16 Stunden in abs. Benzol gekocht. Im Gegensatz zu den früheren Ansätzen wurde unter diesen Reaktions-Bedingungen Ausgangsmaterial (3,2 g = 32% bezogen auf die umkr. Substanz) erhalten, daneben 1,5 g basische Salze und ein Sirup, der nicht weiter untersucht wurde.

Vorversuch zu Ansatz 8: 2 g Benzoat wurden mit 0,4 Eisessig (etwa 2 Mol.) in abs. Benzol 16 Stunden gekocht. Es trat keine Reaktion ein.

8. Ansatz: wurde in Gegenwart von 2 Mol. Eisessig vorgenommen, jedoch das Kochen der benzolischen Lösung mit Bleioxyd unterlassen, was sich insofern nachteilig auswirkte, als bei der Aufarbeitung an verschiedenen Stellen $Pb(OCOCH_3)_2$ ausfiel (durch Schmp.

[7]) B. 58, 77 (1925); B. 60, 1163 (1927).

und Verbrennung identifiziert). Die aus dem anfallenden Sirup in großer Menge erhaltenen Pb-Salze (2,6 g auf 2 g Benzoat) waren basischer Natur, sie wiesen hohen Blei-Gehalt auf (etwa 56%), neutrale Blei-Salze wurden nicht erhalten.

9. Ansatz: zur Wiederholung wurde die Bleitetraacetat-Oxydation nochmals in Gegenwart von 2 Mol. Eisessig durchgeführt und wie Ansatz 6 aufgearbeitet; aus der alkoholischen Lösung fiel bei dem Erkalten ein Blei-Salz aus (0.5 g auf 2 g Benzoat), das in Chloroform gelöst wurde, aber wieder sirupös ausfiel. Bei dem Anreiben mit Äthanol krystallisierte es. Die Analyse ergab einen sehr hohen Pb-Gehalt (etwa 40%), so daß es sich wieder um basische Salze handelte. Die Fehlingsche Probe war negativ.
Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = +\ 16{,}40^0\ (c = 8{,}844;\ \alpha_D = +\ 1{,}45^0)$$

Aus den alkoholischen Mutterlaugen wurden 25% Ausgangsmaterial erhalten neben einem bleihaltigen Sirup, der nicht krystallisierte.

10. Ansatz: 1 g Substanz wurde mit 2 Mol. Tetraacetat = 1,4 g in abs. Benzol 16 Stunden gekocht, die benzolische Lösung mit verd. Schwefelsäure und Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt, wobei Braunfärbung infolge noch nicht verbrauchten Bleitetraacetats auftrat, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der noch schwach Pb-haltige Sirup (etwa 0,7 g) wurde aus Äthanol umgelöst, der Alkohol abdestilliert, und der Sirup in der Trockenpistole getrocknet.
Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0,3039 g Substanz : 1,43 ccm

$$\frac{n}{5}\ NaOH$$

Ber. für 1 Acetyl (für 1 Acetoxyl in einer der beiden am C_1 befindlichen CH_3-Gruppen, $C_{38}H_{34}O_{12}$, 682,3) : 6,30% CH_3CO
Ber. für 1 Acetyl (wenn die OH-Gruppe am C_1 durch Acetoxyl substituiert, $C_{38}H_{34}O_{11}$, 666,3) : 6,45% CH_3CO
Ber. für 2 Acetyl (wenn je 1 Acetoxyl in den beiden CH_3-Gruppen, $C_{40}H_{36}O_{14}$, 740,3) : 11,62% CH_3CO
Gef. 4,05% CH_3CO
Zum Vergleich wurde auf Ansatz 6 zurückgegriffen, und der bei dem Eindunsten der alkoholischen Mutterlaugen erhaltene Sirup in Äther aufgenommen, von den ätherunlöslichen Blei-Salzen abfiltriert, und der Äther abdestilliert. Der Sirup wurde auf seinen Acetyl-Gehalt untersucht.
Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg: 0,2600 g Substanz : 0,62 ccm

$$\frac{n}{5}\ NaOH$$

Gef. 2,05% CH_3CO

11. Ansatz: wurde mit denselben Mengen wie Ansatz 10 vorgenommen. Nach 18-stündiger Reaktions-Dauer war alles Tetraacetat verbraucht. Die Aufarbeitung wurde wie bei dem vorigen Ansatz durchgeführt. Der bei dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Sirup war bleifrei. Zur Kontrolle wurde nochmals eine Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg vorgenommen:

$$0{,}4382 \text{ g Substanz} : 1{,}10 \text{ ccm } \frac{n}{5} \text{ NaOH}$$

Gef. 2,16% CH_3CO

Die aus den Ansätzen 6 und 11 gewonnenen Acetyl-Werte stimmen überein. Wahrscheinlich beruht der aus dem Ansatz 10 erhaltene höhere Acetyl-Wert auf noch in geringer Menge vorhandenem Bleidiacetat.

12., 13. und 14. Ansatz: Die drei Ansätze wurden mit kleinen Mengen (jeweils etwa 0,2 g) Benzoat und 2 Mol. Tetraacetat durchgeführt. Zwecks Aceton-Nachweises wurde während des Kochens am Rückflußkühler der Kühler mittels U- und Chorcalcium-Rohres mit einer in eine Dinitrophenylhydrazin-Lösung tauchenden Pipette verbunden. Es trat keine Trübung des Reagenzes ein, auch durch Ausschütteln der benzolischen Lösung mit Wasser und Versetzen mit Dinitrophenylhydrazin-Lösung konnte Aceton nicht nachgewiesen werden.

3. Verhalten der 1,1-Dimethyl-diacetonfructose gegen Bleitetraacetat.

1. Ansatz: 2 g Substanz wurden in abs. Benzol gelöst, 3,1 g Bleitetraacetat (1 Mol.) zugegeben, 6 Stunden am Rückflußkühler unter Ausschluß von Feuchtigkeit gekocht, von ausgefallenem Bleidiacetat abgesaugt, und die farblose Lösung mit 1 Mol. PbO = 1,6 g etwa 2 Stunden gekocht, dann die benzolische Lösung im Vakuum eingedampft. Der farblose Sirup war aus Äthanol sowie Benzin nicht zur Krystallisation zu bringen. Daher wurde in Äther aufgenommen, das Lösungsmittel abdestilliert und im Hochvakuum destilliert. Bei 0,8 mm und 80—120° Badtemperatur ging ein farbloses Öl über, das nach dem Anreiben mit Benzin krystallisierte und nach dem Umkrystallisieren aus Benzin den Schmp. des Ausgangsmaterials zeigte (0,7 g = 35%). Der braun gefärbte Rückstand der Hochvakuum-Destillation gab eine geringe Blei-Reaktion und war nach Fällung des Bleis in alkoholischer Lösung nicht zur Krystallisation zu bringen.

2. Ansatz: wurde mit 2 g Substanz und 2 Mol. Pb $(OCOCH_3)_4$ = 6,2 g in abs. Benzol vorgenommen. Nach etwa 6-stündigem Kochen war nicht alles Tetraacetat verbraucht. Es wurde von ausgefallenem Bleidiacetat + Bleioxyd (3,15 g, davon 2,88 g Pb $(OCOCH_3)_2$) abfiltriert, und die benzolische Lösung im Vakuum eingedampft. Der sirupöse Rückstand wurde in abs. Äthanol aufgenommen, mit 2 Mol. PbO = 3,2 g 2 Stunden gekocht, filtriert, und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Der farblose Sirup war in Wasser unlöslich, in Benzin teilweise löslich und reduzierte Fehlingsche Lösung schwach. Bei dem Aufnehmen in Äther blieb ein brauner Rückstand, der aus basischen Blei-Salzen bestand. Aus der ätherischen Lösung wurde neben unverändertem Ausgangsmaterial ein Sirup erhalten.

3. Ansatz: 4 g 1,1-Dimethyl-diacetonfructose wurden mit 12,8 g Bleitetraacetat (1 Mol) 12 Stunden in benzolischer Lösung gekocht, das Bleidiacetat (8,1 g = 89%) abgesaugt, die benzolische Lösung in der Wärme mit Bleioxyd behandelt, das Lösungsmittel abdestilliert, in abs. Äthanol aufgenommen und mit PbO gekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde in abs. Äther aufgenommen, wobei 3,2 g Blei-Salze ungelöst blieben. Die ätherische Lösung wurde im Vakuum eingeengt, sodann im Hochvakuum destilliert und dadurch 0,8 g = 20% der Diaceton-Verbindung zurückerhalten. Die ätherunlöslichen Blei-Salze gaben nach dem Kochen mit HCl eine schwache Reaktion mit Fehlingscher Lösung. Sie waren teilweise wasserlöslich. Zur Trennung von noch vorhandenem Bleidiacetat wurden sie mit Natronlauge behandelt, auf der Glasfilternutsche abgesaugt und reichlich mit Wasser ausgewaschen.

Blei-Bestimmung: 0,2018 g Substanz: 0,2422 g $PbSO_4$
Gef. 82,00% Pb

Infolge des hohen Blei-Gehaltes schloß ich, daß es sich um basische Formiate oder Oxalate handelte.

Aus der alkalischen Lösung wurde das Blei mit H_2S ausgefällt, die Lösung im Vakuum eingedampft, und der Rückstand mit Äthanol extrahiert. Die alkoholische Lösung wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei etwas ausfiel. Diese Substanz reduzierte Fehlingsche Lösung stark, sie wurde mit Methanol ausgekocht, dabei blieb ein Teil ungelöst, der auf dem Spatel unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes verkohlte. Aus der methylalkoholischen Lösung krystallisierten Nadeln vom Schmp. 45° aus, jedoch in so geringer Menge, daß nicht analysiert werden konnte.

4. Ansatz: 3 g Substanz wurden in abs. Benzol mit 14 g Bleitetraacetat (3 Mol.) zur Reaktion gebracht. Nach etwa 12½-stündigem Kochen war nicht alles Pb $(OCOCH_3)_4$ verbraucht. Die Auf-

arbeitung gestaltete sich wie bei dem vorigen Ansatz. Durch Hochvakuum-Destillation wurden 0,9 g der unveränderten Diaceton-Verbindung (30% bezogen auf die umkr. Substanz) zurückerhalten. Das in Äther Unlösliche wurde in KOH (2 Teile KOH + 1 Teil H_2O) aufgenommen, wobei die Gesamtmenge der Substanz in Lösung ging. Aus der alkalischen Lösung konnten nach Ausfällung des Bleis nur dunkel gefärbte sirupöse Produkte isoliert werden.

5. Ansatz: wurde mit 7 g 1,1-Dimethyl-diacetonfructose und 2 Mol. Tetraacetat (21 g) in abs. Benzol vorgenommen. Nach etwa 20-stündigem Kochen war nicht alles Pb $(OCOCH_3)_4$ verbraucht. Das Benzol wurde im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Sirup, der Fehlingsche Lösung reduzierte, wurde in Äther aufgenommen und mit NaOH (1 Teil NaOH + 1 Teil H_2O) durchgeschüttelt, der Äther abdestilliert, und das sirupöse Reaktionsprodukt im Hochvakuum destilliert. Um zu sehen, ob der Sirup, aus dem nach Behandeln mit Benzin unverändertes Ausgangsmaterial auskrystallisierte, (2,6 g = 37%), Acetyl enthielt, wurde eine Acetyl-Bestimmung nach Kuhn und Roth[6]) vorgenommen:

$$58{,}25 \text{ mg Substanz: } 1{,}812 \text{ ccm } \frac{n}{30} \text{ NaOH}$$

Ber. für 1 Acetyl (für den Fall, daß die OH-Gruppe am C_1 durch O-Acetyl substituiert, $C_{16}H_{26}O_7$, 330,2): 13,02% CH_3CO
Gef.: 4,46% CH_3CO

6. Ansatz: 6 g Substanz wurden in abs. Benzol mit 18,6 g Bleitetraacetat (2 Mol.) in Gegenwart von 4 Mol. Bleioxyd (bezogen auf die angewandte Menge Pb $(OCOCH_3)_4$) = 37,5 g 18 Stunden gekocht. Es wurden 5 g = 80% Ausgangsmaterial (umkrystallisiert) zurückerhalten.

4. Verhalten von β-Diacetonfructose gegen Bleitetraacetat.

Vorversuch: Da theoretisch die Möglichkeit besteht, daß bei der Reaktion Diaceton-2-keto-gluconsäure gebildet wird, die dann als Blei-Salz vorliegen könnte, wurde geprüft, ob diese Säure ein normales Pb-Salz gibt.
Kocht man die Säure mit überschüssigem Bleioxyd in abs. Benzol, so erhält man eine Gallerte, die noch basisches Blei-Salz enthält. Nimmt man etwas weniger als die berechnete Menge, so bekommt man eine gallertartige Masse, die nach dem Umfällen aus Benzol sowie Äthanol bei der Analyse annähernd die Werte des normalen Blei-Salzes gibt.

1. Ansatz: 5 g β-Diacetonfructose wurden in abs. Benzol gelöst und mit 2 Mol. Bleitetraacetat (17,0 g) etwa 6 Stunden gekocht,

danach die benzolische Lösung 2 Stunden mit Bleioxyd in der Wärme behandelt, und nach dem Filtrieren das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Es blieb ein Sirup zurück, der weder aus Äthanol noch Benzin krystallisierte. Die Probe auf Blei war schwach positiv. Der Sirup wurde destilliert, bei 160—180° Badtemperatur und 1,5 mm ging ein Öl über, das sauer reagierte, ammoniakalische Silberlösung reduzierte, gegenüber Fehlingscher Lösung schwaches Reduktions-Vermögen zeigte und mit Phenylhydrazin keine Reaktion gab.

Acetyl-Bestimmung nach Kuhn und Roth: 50,99 mg Substanz: 4,384 ccm $\frac{n}{30}$ NaOH

Ber. für 1 Acetyl: 14,23%; gef. 12,33% CH_3CO

Bei der Behandlung mit Äther + Benzin blieb die Substanz sirupös. Die Gesamtmenge wurde in Äther gelöst, mit $NaHCO_3$-Lösung durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert und nochmals im Hochvakuum destilliert. Bei 130° und 0,3 mm ging ein Sirup über, der in Äther gelöst und stehengelassen wurde. Es krystallisierte eine Substanz vom Schmp. 93° aus, die mit β-Diacetonfructose keine Schmelzpunktdepression gab.

2. Ansatz: wurde genau wie der 1. angesetzt. Nach dem Filtrieren des Bleisalz-Niederschlages wurde die benzolische Lösung zur Aufarbeitung geteilt.

Die Hälfte des Reaktionsgemisches wurde nach Abdestillieren des Benzols zur Nachacetylierung mit Acetanhydrid in Pyridin behandelt. Es wurde ein Sirup erhalten, der auch nach Animpfen mit 1-Acetyl-β-diacetonfructose (Darstellung nach Ohle und Koller[8]) nicht krystallisierte.

Die andere Hälfte der benzolischen Lösung wurde im Vakuum eingedampft und mit verd. Natronlauge behandelt, wobei Braunfärbung auftrat. Durch Extraktion mit Äther wurde etwa 1 g unveränderte β-Diacetonfructose erhalten.

3. Ansatz: 10 g Substanz wurden mit 2 Mol. $Pb(OCOCH_3)_4$ = 34 g in benzolischer Lösung in Gegenwart von 50 g PbO 12 Stunden gekocht. Es wurden 9 g unveränderte β-Diacetonfructose (bezogen auf die umkrystallisierte Substanz) neben geringen Mengen brauner Bleisalze gewonnen.

5. Verhalten der Tetraacetyl-1,1-dimethylfructose gegen Bleitetraacetat.

1. Ansatz: 1 g Substanz (Darstellung nach Carls[9]) wurde in abs. Benzol gelöst und mit 1 Mol. $Pb(OCOCH_3)_4$ = 1,2 g 12 Stunden

[8]) B. 57, 1578 (1924).
[9]) Dissertation Berlin, 1933.

am Rückflußkühler gekocht, danach noch weitere 1,2 g Tetraacetat zugegeben und 4 Stunden gekocht, das ausgefallene Bleidiacetat abgesaugt, die benzolische Lösung mit 1 Mol. PbO (bezogen auf Bleitetraacetat) = 1,2 g 2 Stunden gekocht, filtriert, und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert. Der zurückbleibende Sirup wurde in abs. Äthanol aufgenommen und mit 0,5 g PbO gekocht. Aus der alkoholischen Lösung, die starke Pb-Reaktion zeigte, krystallisierte nichts aus, bei dem Eindunsten blieb ein Sirup zurück.

2. Ansatz: 1 g Substanz wurde mit 1 Mol. $Pb(OCOCH_3)_4$ in abs. Benzol gekocht, nach 7 Stunden 1 Mol. PbO = 0,6 g zugegeben, danach weitere 2 Stunden gekocht, filtriert, und das Benzol im Vakuum abdestilliert. Der Sirup wurde in abs. Äthanol aufgenommen und wiederum mit 0,5 g PbO gekocht. Nach dem Filtrieren fielen aus der alkoholischen Lösung zunächst braune Pb-Salze, die jeweils abfiltriert wurden, endlich eine gelbliche Substanz, die nach mehrmaligem Umfällen aus Äthanol den Schmp. 171—178° zeigte. Die Analyse ergab einen Bleigehalt von etwa 65%, so daß also auch hier ein basisches Salz vorlag. Bei dem völligen Eindunsten des Äthanols blieb ein Sirup zurück.

3. Ansatz: wurde mit 0,4 g Tetraacetat der 1,1-Dimethylfructose und 2 Mol. $Pb(OCOCH_3)_4$ = 0,9425 g in abs. Benzol vorgenommen, nach 2-tägigem Kochen das entstandene Bleidiacetat (0,5784 g = 83,64%) abgesaugt, die gelbliche benzolische Lösung mit $KHCO_3$-Lösung geschüttelt, wobei eine geringe Menge eines Pb-Salzes ausfiel, die abfiltriert wurde, die alkalische Lösung im Vakuum eingeengt, angesäuert, und die Eissigsäure abdestilliert und durch Titration mit $\frac{n}{10}$ NaOH zu 0,2669 g = 104,35% ermittelt. Nach dem Trocknen der benzolischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat und Abdestillieren des Benzols blieb ein gelbgrüner Sirup zurück, der keine Blei-Reaktion gab.

6. Verhalten der 1,3,4,5,6-Benzoylfructose (Darstellung nach Brigl und Schinle [10]) gegen Bleitetraacetat.

1. Ansatz: 1 g Substanz wurde in abs. Benzol gelöst und mit 1,25 g = 2 Mol. $Pb(OCOCH_3)_4$ 6 Stunden gekocht, wobei nur minimale Mengen Bleidiacetat ausfielen, die Lösung war von Anfang bis zu Ende hellgrün gefärbt. Bei dem Absaugen trat Braunfärbung auf. Die Benzol-Lösung wurde mit Bleioxyd behandelt, abgesaugt,

[10]) B. 66, 325 (1933).

und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, danach in abs. Äthanol aufgenommen, wobei ein brauner Rückstand zurückblieb. Aus der alkoholischen Lösung wurde Ausgangsmaterial neben einem Sirup erhalten.

2. Ansatz: wurde mit denselben Mengen wie Ansatz 1 durchgeführt. Der nach dem Abdestillieren des Benzols erhaltene Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, wobei braune Bleisalze ungelöst blieben. Bei dem Einengen der Lösung krystallisierte Ausgangsmaterial aus, bei völligem Eindunsten blieb ein Sirup zurück.

7. Oxydation der 1,3,4,5-Tetrabenzoyl-fructopyranose (Darstellung nach Brigl und Schinle[10]) mit Bleitetraacetat.

1. Ansatz: 4 g Substanz wurden in abs. Benzol gelöst und mit 5,93 g Bleitetraacetat (2 Mol.) 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht, wobei nicht alles $Pb(OCOCH_3)_4$ verbraucht wurde. Nach dem Absaugen des Blei-Salz-Niederschlages wurde die benzolische Lösung mit Bleioxyd behandelt, filtriert und im Vakuum eingedampft. Der braune Sirup wurde in Chloroform aufgenommen, von unlöslichen Blei-Salzen abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und mit Äther versetzt, wobei ein Rückstand von braunen basischen Pb-Salzen ungelöst blieb. Aus der ätherischen Lösung krystallisierte eine Substanz vom Schmp. 108—116° aus (1,5 g), die bleifrei war und bei dem Aufschlämmen in Wasser gegen Lackmus neutral reagierte.
Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -27{,}67^0 \quad (c = 2{,}096;\ \alpha_D = -0{,}58^0)$$

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Äthanol (bei Verwendung von wenig Lösungsmittel, aus viel Alkohol fiel zunächst in geringer Menge ein niedriger schmelzendes Produkt) stieg der Schmp. auf 161—163°. Die Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg ergab einen Verbrauch von 0,54 ccm $\frac{n}{5}$ NaOH auf 0,2959 g Substanz, was ungefähr der Fehlergrenze der Methode entspricht (ausgerechnet ergibt dieser Wert einen Gehalt an Acetyl von 1,57%, während der CH_3CO-Gehalt der 2-Acetyl-tetra-benzoylfructose 6,74% beträgt). Die C-H-Bestimmung ergab annähernd die Werte des Tetrabenzoats. Bei völligem Eindunsten des Äthers blieb ein Sirup zurück.

2. und 3. Ansatz: wurden mit 2 Mol. Bleitetraacetat gemacht, die jedoch nicht verbraucht wurden. Die Aufarbeitung war die gleiche

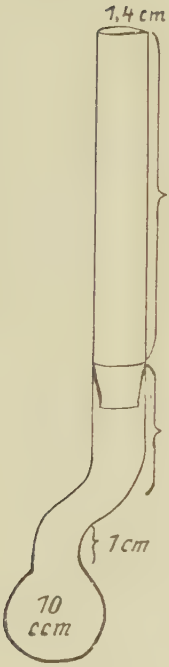
wie bei Ansatz 1. Es konnten nur braune basische Blei-Salze neben sirupösen bleifreien Produkten isoliert werden, die vereinigt und im Hochvakuum destilliert wurden. Dabei trat Abspaltung von Benzoesäure ein (0,9 g übersublimiert auf 9 g Ausgangsmaterial). Der braun gefärbte Rückstand der Hochvakuum-Destillation konnte trotz Verwendung der verschiedensten Lösungsmittel nicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Reaktion mit Phenylhydrazin war negativ, auch nach dem Verseifen mit KOH, während Fehlingsche Lösung reduziert wurde.

8. Darstellung eines Benzoylderivates der 1,1-Dibenzylfructose.

1,5 g 1,1-Dibenzylfructose (Darstellung nach Ohle und Blell [11]) wurden in 20 ccm Pyridin gelöst, 5 Mol. = 2,93 g Benzoylchlorid zugegeben und 24 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Das Reaktionsgemisch wurde in Wasser eingegossen und stehengelassen. Das ausgefallene Öl blieb mit Methanol, Äthanol, Chloroform, Aceton und Benzol sirupös, es wurde in Äther + Benzin aufgenommen, fiel jedoch auch dabei wieder teilweise sirupös aus. Die Lösung wurde daher mit Bicarbonatlösung durchgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und auf dem Wasserbad eingeengt, wiederum war die Substanz teils krystallin, teils sirupös. Die Krystalle wurden abgesaugt, sie schmolzen bei 126—130° (Sintern ab 122°), der Misch-Schmp. mit C_6H_5COOH ergab eine Depression (116°). Nach dem Umkrystallisieren aus Äthanol lag der Schmp. bei 128—130° und ging durch nochmaliges Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel auf 130—132,5° herauf (Ausbeute etwa 0,2 g).
Analyse: 30,07 mg Substanz (davon 5,1 mg unverbrennbarer Rückstand, daher mit 29,56 mg Einwaage gerechnet): 79,59 mg CO_2; 15,53 mg H_2O
Ber. für das Tetrabenzoat ($C_{48}H_{40}O_{10}$, 776,3): 74,20% C, 5,19% H
Ber. für das Tribenzoat ($C_{41}H_{36}O_9$, 672,3): 73,18% C, 5,40% H
Gef.: 73,43% C, 5,88% H
Die Substanz wurde durch Lösen in Chloroform gereinigt und nach Verdunsten dieses Lösungsmittels in Äthanol aufgenommen, und die auskrystallisierte Substanz in der Trockenpistole getrocknet, Schmp. 130—135° (Hauptmenge schmilzt bei 133°, Sintern ab 124,5°).
Benzoylgruppen-Bestimmung nach der Sublimations-Methode (Verfahren unten beschrieben):
16,5 mg Substanz: 10,0 mg C_6H_5COOH
Ber. für 4 C_6H_5CO: 54,15% C_6H_5CO
Ber. für 3 C_6H_5CO: 48,36% C_6H_5CO gef. 52,12% C_6H_5CO
Letzterer Wert spricht für das Vorliegen eines Tetrabenzoats. Jedoch scheint die Substanz nicht ganz einheitlich gewesen zu sein.

[11]) A 492, 18 (1932).

9. Verfahren zur Benzoylgruppen-Bestimmung durch Sublimation für äthanollösliche Zuckerderivate.



Es wurde zunächst versucht, eine Methode auf Grund von Fällungs-Verfahren auszuarbeiten, dabei zeigte es sich, daß die Fällung mit 1- und 2-wertigen Hg-Salzen sowie 2-wertigen Pb-Salzen nicht quantitativ verläuft bzw. die entsprechenden Benzoate unter den Bedingungen der vorgenommenen Fällung zu einem gewissen Prozentsatz löslich sind. Deshalb wurde zur Sublimation übergegangen. Nach Ausprobieren verschiedener Apparaturen wurde die nebenstehend skizzierte gewählt, in der alle angeführten Bestimmungen ausgeführt wurden. Die Menge der sublimierten Benzoesäure wurde durch Differenz-Wägung des Sublimationsrohres gravimetrisch bestimmt. Anfänglich wurde zur Kontrolle die Benzoesäure mit Äthanol aus dem Rohr gelöst, eine gemessene Menge $\frac{n}{30}$ NaOH zugegeben, die Lösung bis zur völligen Entfernung des Alkohols erhitzt, und die überschüssige Natronlauge mit $\frac{n}{30}$ HCl zurücktitriert. Dabei wurden stets zu hohe Werte erhalten, auch bei Ausschaltung verschiedener Fehlerquellen (durch Verwendung eines Quarzkölbchens für die Titration, Benutzung einer Mikro-Bürette). Blindversuche ergaben, daß sowohl abs. unvergällter als auch gew. Alkohol nach dem Kochen mit $\frac{n}{30}$ NaOH diesen Verbrauch an Lauge verursachten und so zu hohe Benzoesäure-Werte vortäuschten.

Zunächst wurden durch Reihenversuche die optimalen Bedingungen festgestellt, sodann die Methode an einigen Test-Substanzen ausprobiert.

Trockene Sublimation von Benzoesäure:

Einwaage	Subl.-Dauer	gef. Menge	
10,8 mg	1/2 Stunde	10,6 mg	Mit der Bad-Temperatur
	1 Stunde	10,6 mg	jeweils schnell von 80°
	3/2 Stunden	10,8 mg	auf 140° heraufgegangen
	2 Stunden	10,8 mg	und bei dieser Tempera-
22,0 mg	1/2 Stunde	14,8 mg	tur gehalten bei vollem
	1 Stunde	21,5 mg	Wasserstrahlpumpen-
	3/2 Stunden	21,4 mg	Vakuum. Nach 10 Minu-
	2 Stunden	21,4 mg	ten jeweils gewogen.

Sublimation in Gegenwart von etwa 0,5 g Phosphorsäure:

Einwaage	Subl.-Dauer	gef. Menge	
11,1 mg	1/2 Stunde	9,2 mg	Nach Zugabe der H_3PO_4
	1 Stunde	10,6 mg	der Kolben sofort bis
	3/2 Stunden	11,0 mg	zum Schliff eingetaucht
	2 Stunden	11,2 mg	und wie oben sublimiert.
19,2 mg	1/2 Stunde	15,2 mg	
	1 Stunde	16,0 mg	
	3/2 Stunden	17,3 mg	
	2 Stunden	18,5 mg	

Sublimation von Benzoesäure nach Behandlung mit Alkali:

1) die eingewogene Benzoesäure mit 3 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH versetzt und im Vakuum zur Trockene eingedampft, etwa 0,5 g H_3PO_4 zugesetzt, der Kolben tief eingetaucht und etwa 3/2 Stunden sublimiert.

26,4 mg C_6H_5COOH eingewogen, 25,6 mg C_6H_5COOH gefunden.

2) mit 1 ccm Äthanol und 3 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH versetzt und offen bei gew. Druck bis auf etwa 1/2 ccm eingeengt. Nach Zugabe der Phosphorsäure 1 Stunde sublimiert.

12,8 mg C_6H_5COOH eingewogen, 11,4 mg C_6H_5COOH gefunden.

3) bis zur Zugabe von H_3PO_4 wie unter 2 verfahren, dann jedoch bei gew. Druck bis zur Trockene bei einer Badtemperatur von etwa 100° eingedampft, Sublimationsdauer: 3/2 Stunden.

10,3 mg C_6H_5COOH eingewogen, 10,0 mg C_6H_5COOH gefunden.

Benzoylgruppen-Bestimmung mit 6-Benzoyl-monoacetonglucose:

1) Die Substanz mit 1 ccm Äthanol und 3 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH 1/2 Stunde im Vakuum bei 100—110° Badtemperatur erwärmt, nach Zugabe

der Phosphorsäure der Kolben bis zum Flüssigkeits-Niveau in das Glycerinbad getaucht, bis das Wasser abdestilliert war, dann etwa 1½ Stunde sublimiert.

29,8 mg Substanz: 9,8 mg C_6H_5COOH
Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 28,30% C_6H_5CO

2) Am Hochvakuum bei 0.2 mm sublimiert, ergab einen viel zu niedrigen Wert (29,0 mg Substanz: 6,0 mg C_6H_5COOH).

3) Unter den Bedingungen wie 1:

31,0 mg Substanz: 9,8 mg C_6H_5COOH
Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 27,21% C_6H_5CO

4) Wie 1 und 3, jedoch nur ½ Stunde sublimiert, ergab einen viel zu niedrigen Wert (33,4 mg Substanz: 7,6 mg C_6H_5COOH).

5) Mit 1 ccm Äthanol und 3 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH versetzt und im Vakuum auf ein Volumen von etwa ½ ccm eingeengt, nach Zusatz der Phosphorsäure das Wasser bei etwa 100° im Vakuum abdestilliert und etwa ½ Stunde sublimiert.

32,4 mg Substanz: 10,6 mg C_6H_5COOH
Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 28,16% C_6H_5CO

6) In alkalischem Milieu im Vakuum bis fast zur Trockene, nach dem Ansäuern sofort tief eingetaucht. Sublimations-Dauer: 2 Stunden.

31,0 mg Substanz: 11,8 mg C_6H_5COOH
Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 32,76% C_6H_5CO

7) Alkalisch bis fast zur Trockene offen bei gew. Druck eingedampft, 0,2 g p-Toluolsulfosäure zugegeben und eine Stunde sublimiert. Ergab einen zu niedrigen Wert (30,0 mg Substanz: 7,4 mg C_6H_5COOH).

8) Wie 6, jedoch nach Zugabe der Säure das darin enthaltene Wasser durch kurzes Kochen bei etwa 100° vor Beginn der Sublimation (Dauer 1½ Stunde) entfernt.

31,4 mg Substanz: 11,0 mg C_6H_5COOH
Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 30,16% C_6H_5CO

9) 1 ccm Äthanol zur Substanz gegeben, erwärmt, bis Lösung eingetreten war, dann wie bei den vorigen Bestimmungen Lauge zugegeben, offen bei Atmosphärendruck bis auf etwa ½ ccm eingeengt und nach dem Ansäuern etwa 2 Minuten bei 100—110° gehalten.

Subl.-Dauer

32,0 mg Substanz: 10,2 mg C_6H_5COOH 1 Stunde
10,4 mg C_6H_5COOH 3/2 Stunden
10,8 mg C_6H_5COOH 2 Stunden

Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 29,06% C_6H_5CO

Versuche mit nicht oder sehr schwer äthanollöslichen Substanzen unter Verwendung von mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln ergaben stets erheblich zu niedrige Werte (z. B. Tribenzoyl-lävoglucosan: ber. 66,43% C_6H_5CO; gef. 44,41%).

Benzoylgruppen-Bestimmung durch Sublimation mit Tribenzoyl-methylglucosid.

1) Im Ganzen wurden 6 ccm Äthanol zum Lösen der Substanz gebraucht. Ein Teil der Benzoesäure sublimierte bis in das zur Pumpe führende Rohr, daher wurde letzteres mitgewogen.

19,0 mg Substanz: 11,2 mg C_6H_5COOH
Ber. 62,23% C_6H_5CO; gef. 50,74% C_6H_5CO

2) Wie 1, jedoch längere Verseifungsdauer (2 Stunden).

18,6 mg Substanz: 11,8 mg C_6H_5COOH
Ber. 62,23% C_6H_5CO; gef. 54,84% C_6H_5CO

3) Wie 2 mit dem Unterschied, daß in alkalischem Milieu bei gew. Druck zur Trockene eingedampft wurde.

18,7 mg Substanz: 13,0 mg C_6H_5COOH
Ber. 62,23% C_6H_5CO; gef. 60,43% C_6H_5CO

Benzoylgruppen-Bestimmung mit 3-Benzoyl-monoacetonfructose.

Wurde wie die letztbeschriebene vorgenommen.

18,6 mg Substanz: 6,3 mg C_6H_5COOH
Ber. 32,39% C_6H_5CO; gef. 29,03% C_6H_5CO

Benzoylgruppen-Bestimmung mit Tetrabenzoyl-1,1-Dimethyl-fructose.

1) 4 ccm Alkohol zum Lösen der Substanz gebraucht. Bestimmung wie die vorhergehende ausgeführt.

15,6 mg Substanz: 12,2 mg C_6H_5COOH
Ber. 67,38% C_6H_5CO; gef. 67,31% C_6H_5CO

2) Zu Anfang wie bei der 1. Bestimmung verfahren, dann aber bei der Sublimation binnen 48 Minuten von 50° auf 140° mit der

Temperatur heraufgegangen, dann noch 1 Stunde 12 Minuten sublimiert. Dadurch wurde erreicht, daß das in der zugegebenen Phosphorsäure enthaltene Wasser bei niedriger Temperatur abdestillierte und unter dieser Bedingung keine Benzoesäure mitführte, so daß sich nun keine Substanz mehr in dem zur Pumpe führenden Rohr befand, und dieses nicht wie sonst mitgewogen werden mußte.

16,2 mg Substanz: 12,5 mg C_6H_5COOH
Ber. 67,31% C_6H_5CO; gef. 66,67% C_6H_5CO

Benzoylgruppen-Bestimmung mit dem Benzoat der 1,1-Dibenzylfructose.

1) Wie 1) der Dimethyl-Verbindung vorgenommen.

18,0 mg Substanz: 11,5 mg C_6H_5COOH
Ber. für 4 Benzoyle: 54,13% C_6H_5CO;
Ber. für 3 Benzoyle: 48,36% C_6H_5CO; gef. 55,56% C_6H_5CO

2) 6 ccm Äthanol zum Lösen der Substanz gebraucht. Bestimmung wie die 2. der Dimethyl-tetrabenzoylfructose ausgeführt.

16,5 mg Substanz: 9,5 mg C_6H_5COOH
Ber. für 4 Benzoyle: 54,13% C_6H_5CO;
Ber. für 3 Benzoyle: 48,36% C_6H_5CO; gef. 52,12% C_6H_5CO

Auf Grund vorstehender Versuche gestaltet sich die Benzoylgruppen-Bestimmung wie folgt:

Die Einwaage wird so gewählt, daß etwa 10 mg Benzoesäure entstehen, da laut Reihenversuchen mit Benzoesäure selbst für diese Einwaage die Werte am günstigsten lagen.

Die Substanz wird mittels Wägeröhrchens in das Sublimationskölbchen eingeschüttet und mit 1 ccm abs. Äthanol und 3 ccm $\frac{n}{10}$ NaOH versetzt. Sodann wird das Kölbchen in ein Glycerinbad gehängt (Eintauchtiefe bis zum Niveau im Kolben) und offen etwa 1 Stunde bei 100°—110° erhitzt. Falls die Substanz während dieser Zeit nicht vollständig in Lösung geht, wird ab und zu 1 ccm Äthanol nachgegeben, bis Lösung eingetreten ist. Bei Substanzen, die sich in dem Gemisch Alkohol-Natronlauge beim Erwärmen ohne weitere Zugabe von Alkohol lösen, wird, falls die Lösung vor Ablauf einer Stunde zur Trockene eingedampft ist, destilliertes Wasser zugegeben, da es sich bei den Testversuchen als ungünstig erwiesen hat, besonders bei Substanzen mit hohem Benzoyl-Gehalt, die Verseifungsdauer von einer Stunde zu unterschreiten. Nach

beendeter Verseifung wird unter Luftdurchsaugen in alkalischem Milieu zur Trockene eingedampft, danach der Kolben aus der Badflüssigkeit entfernt, und nach dem Abkühlen ein Korkstopfen lose aufgesetzt, in dessen Bohrung sich ein weites Glasrohr befindet. Mittels Gummistöpfchen wird nun in das weite Rohr ein enges Glasrohr eingeführt. Das weite Glasrohr endet etwa 1 cm unterhalb des Schliffes, während das enge Rohr bis zur Biegung des Sublimationskölbchens reicht. Durch einen auf das enge Rohr aufgesetzten Capillartrichter gibt man etwa 0,5 g sirupöse Phosphorsäure zu, zieht das enge Rohr heraus, danach den Korkstopfen mit dem weiten Rohr, wobei man darauf zu achten hat, daß die Säure den Schliff nicht benetzt. Nun gibt man 2 bis 3 kleine Siedesteinchen in das Kölbchen und setzt das Sublimationsrohr auf, das vorher im Dampftrockenschrank getrocknet und nach 10 Minuten langem Liegen neben der Waage gewogen worden ist. Das Sublimationsrohr wird am offenen Ende mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr eingepaßt ist (Länge der Schenkel etwa 5 bis 7 cm). Das gebogene Glasrohr wird mittels Vakuum-Schlauch an eine gut ziehende Wasserstrahlpumpe angeschlossen, und die Apparatur langsam evakuiert. Das Sublimationskölbchen wird bis etwas 1 cm unterhalb des Schliffes in ein Glycerinbad getaucht, welches nun vorsichtig erwärmt wird, und zwar wird die Temperatur so reguliert, daß in etwa 45 Minuten 140° erreicht sind. Durch das langsame Anheizen wird erreicht, daß das in der Phosphorsäure enthaltene Wasser vor Beginn der Sublimation der Benzoesäure abdestilliert. Danach hält man die Temperatur noch etwa 1¼ Stunde auf 140°, so daß die Gesamtdauer der Sublimation 2 Stunden beträgt, stellt dann langsam das Vakuum ab, zieht den Kolben aus der Badflüssigkeit und dreht vorsichtig das Sublimationsrohr heraus. Nach Entfernung des Gummistopfens mit dem gebogenen Rohr wird das Sublimationsrohr 10 Minuten neben die Waage gelegt, sodann gewogen. Die Differenz zwischen dem Gewicht des Rohres vor und nach der Sublimation ergibt die gefundene Menge Benzoesäure.

Fehlergrenze der Methode: etwa — 0,5 bis — 2,5% (bei genauer Einhaltung der angegebenen Zeiten und Temperaturen).

10. Verhalten von 1,1-Dibenzylfructose-Derivaten gegen Bleitetraacetat.

a) Tetraacetyl-1,1-dibenzylfructose und Bleitetraacetat.

Da das Benzoat der 1,1-Dibenzylfructose nur schwer zur Krystallisation zu bringen war, und seine Darstellung mit schlechter

Ausbeute verlief, wurde auf die Untersuchung seines Verhaltens bei der Bleitetraacetat-Reaktion verzichtet, und daher die letztere mit dem Tetraacetat der 1,1-Dibenzyl-Verbindung (Darstellung nach Ohle und Blell[11]) vorgenommen. 1 g davon wurde in abs. Benzol gelöst und mit 1,68 g = 2 Mol. Bleitetraacetat 21 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, das Bleidiacetat abgesaugt (1,19 g = 96,5%), und die benzolische Lösung mit Bicarbonat-Lösung durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat wurde das Benzol im Vakuum abdestilliert. Die alkalischen Waschwässer hinterließen nach dem Ansäuern, Abdestillieren des Wassers und Extrahieren mit Äthanol einen geringen Rückstand, der vernachlässigt wurde. Aus der benzolischen Lösung blieb ein gelb gefärbter Sirup zurück, der im Hochvakuum destilliert wurde. Bei 0,2 mm und 142—148° Badtemperatur ging ein Tropfen eines farblosen Öls über, während die Hauptmenge im Kolben zurückblieb. Es wurde mit Äthanol herausgelöst. Die Fehlingsche Probe fiel negativ aus, dgl. die Reaktion auf Dibenzylketon (mit Hydroxylamin + HCl in Äthanol sowie Kochen der Lösung mit conc. H_2SO_4). Siedepunkt und Löslichkeits-Eigenschaften machten das Vorliegen von Diphenylcarbinol wahrscheinlich, jedoch gibt es für diese Verbindung keinen empfindlichen Nachweis, Umsetzungen oder Analyse konnten infolge Materialmangels nicht vorgenommen werden. Der braun gefärbte Rückstand der Hochvakuum-Destillation war in Äthanol, Methanol sowie Benzol leicht löslich und reduzierte Fehlingsche Lösung. Bei dem Erwärmen mit Kalilauge in alkoholischer Lösung, Abdampfen des Alkohols und Ansäuern fielen braune amorphe Produkte aus, die Fehlingsche Lösung reduzierten. Die Reaktion mit Phenylhydrazin war in alkoholischer Lösung negativ, in Gegenwart von Essigsäure bildete sich ein braunes Öl, das nicht krystallisierte.

b) 1,1-Dibenzyl-diacetonfructose und Bleitetraacetat.

2,5 g Substanz wurden in abs. Benzol gelöst mit 5,06 g = 2 Mol. Pb $(OCOCH_3)_4$ etwa 17 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbad gekocht, der Blei-Salz-Niederschlag abgesaugt, und die benzolische Lösung im Vakuum eingedampft. Der krystalline Rückstand wurde in Äthanol aufgenommen und mit PbO erwärmt. Nach dem Filtrieren fielen 1,4 g Substanz vom Schmp. 119—120° aus, bei längerem Stehen noch weitere 0,6 g, beides erwies sich als die unveränderte Diaceton-Verbindung (80%). Bei völligem Eindunsten blieb ein geringer sirupöser Rückstand.

11. Spaltung der 1,1-Dimethyl-diacetonfructose und Reacetonierung der 1,1- Dimethylfructose.

a) Spaltung.

20,8 g Diaceton-1,1-dimethylfructose wurden in 120 ccm abs. Äthanol gelöst, mit 200 ccm 2n-H_2SO_4 versetzt und mit Alkohol ad 400 ccm aufgefüllt. Die Lösung wurde bei 37° gehalten, und die Hydrolyse auf optischem Wege verfolgt. Die Spaltung wurde nicht bis zur Drehungskonstanz durchgeführt (entgegen den Versuchen von Hecht), sondern um eine gute Ausbeute an Monoaceton-1,1-dimethylfructose zu erhalten, unterbrochen, sobald die Lösung von der Links- zur Rechtsdrehung übergegangen war, und ein Anstieg der Rechtsdrehung nicht mehr stattfand. Nach 23-stündiger Reaktionsdauer wurde die Lösung mit 800 ccm Wasser verdünnt, mit Bariumcarbonat neutralisiert, filtriert und im Vakuum eingedampft. Gesamtausbeute an Monoaceton-1,1-dimethylfructose + 1,1-Dimethylfructose: 15 g. Ausbeute an reiner Monoaceton-Verbindung: 4,5 g. Ausbeute an reiner 1,1-Dimethylfructose: 6,5 g.

b) Acetonierung der 1,1-Dimethylfructose.

5,7 g 1,1-Dimethylfructose wurden mit 50 g entwässertem Kupfersulfat in 600 ccm trockenem Aceton eine Woche bei Zimmertemperatur geschüttelt. Danach wurde filtriert, und das Aceton abdestilliert. Während Hecht den sirupösen Rückstand im Hochvakuum destillierte und dabei 2 Fraktionen erhielt: das 4,6-Monoaceton-1,1-dimethyl-fructofuranose-anhydrid und die 4,6-Monoaceton-1,1-dimethylfructofuranose, wobei kein Ausgangsmaterial zurückerhalten wurde, extrahierte ich den Rückstand mit Essigester, dabei blieb ein Teil ungelöst (1,1-Dimethylfructose, nach dem Umkrystallisieren 2 g). Die Essigester-Lösung wurde im Vakuum eingedampft, wobei noch geringe Mengen 1,1-Dimethylfructose ausfielen, und als Rückstand ein Sirup erhalten (etwa 2,5 g).

c) Acetylierung des aus der Acetonierung erhaltenen Produktes.

Da die Möglichkeit besteht, daß das von Hecht erhaltene Anhydrid erst bei der Hochvakuum-Destillation entstanden ist, wurde auf diese Operation verzichtet, und der Sirup der Acetylierung unterworfen. Es wurden 6,2 g Acetanhydrid (berechnet auf die Monoaceton-1,1-dimethylfructose mit 3 freien Hydroxylgruppen, und das zweifache der theoretisch nötigen Menge genommen) in 20 ccm Pyridin gelöst und allmählich zu dem Sirup gegeben. Nach 20-stündigem Stehen im Brutraum wurde Pyridin + Essigsäure

im Vakuum abdestilliert, mit Äther aufgenommen, mit verd. H_2SO_4 und $KHCO_3$-Lösung durchgeschüttelt, mit Calciumchlorid getrocknet, und schließlich der Äther abdestilliert. Ein zähes Öl blieb zurück, das nach mehrtägigem Stehen im Exsiccator erstarrte und nach mehrmaliger Behandlung mit kaltem Petroläther krystallisierte. Es wurde aus Äther + Benzin, endlich aus Toluol + Benzin umkrystallisiert, Schmp. 92—93° (Sintern ab 83°), der Misch-Schmp. mit dem von Carls [9]) dargestellten Tetracetat der 1,1-Dimethylfructose vom Schmp. 104° ergab eine Depression. Ausbeute 0,2 g. Die Substanz reduzierte Fehlingsche Lösung kräftig.

d) Acetylierung der aus der Spaltung erhaltenen Monoaceton-Verbindung.

Die aus der Spaltung der 1,1-Dimethyl-diacetonfructose erhaltene Monoaceton-1,1-dimethylfructose wurde unter denselben Bedingungen wie das aus der Acetonierung erhaltene Produkt acetyliert, und auf 2 g Substanz 4,92 g Acetanhydrid genommen. Auch die Aufarbeitung des Ansatzes wurde analog der vorstehenden durchgeführt. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb auch hier ein Öl zurück, das nach dem Stehen im Exsiccator erstarrte und nun mit Petroläther in der Kälte behandelt wurde. Ausbeute: etwa 2 g. Nach dem Umkrystallisieren schmolz die Substanz bei 57—58°.

Analyse:

3,900 mg Substanz: 7,695 mg CO_2; 2,680 mg H_2O

$C_{15}H_{24}O_8$ (332,2)

Ber. 54,18% C; 7,29% H
Gef. 53,82% C; 7,68% H

Acetyl-Bestimmung nach Freudenberg:

0,3191 g Substanz: 7,38 ccm $\frac{n}{4}$ NaOH

Ber. für 2 Acetyl: 25,89% CH_3CO; gef. 24,88% CH_3CO

Es handelte sich demnach um das 2,3-Monoaceton-1,1-dimethyl-fructopyranose-4,5-diacetat.

Spez. Drehung in Chloroform:

$$[\alpha]_D^{20} = -41{,}62\% \quad (c = 2{,}475;\ \alpha_D = -1{,}03^0)$$

Die beiden Acetylderivate aus der Acetonierung und der Spaltung waren nicht identisch.

Herrn Professor Dr. Ohle danke ich für die mir zuteil gewordene Anleitung und Förderung sowie das rege Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegengebracht hat.

Lebenslauf.

Ich, Ilse Schlie, wurde am 9. 12. 1910 als Tochter des Lehrers Hermann Schlie und seiner Ehefrau Florentine, geb. Dietzel, in Berlin-Niederschönhausen geboren. Von Ostern 1917 bis Oktober 1919 besuchte ich die Vorschule in Hohen Neuendorf bei Berlin, danach bis Mai 1921 das Städtische Lyzeum zu Oranienburg. Von dort kam ich in das Klockow'sche Lyzeum in Berlin-Charlottenburg, das ich Ostern 1925 verließ, um in die realgymnasiale Studienanstalt der Fürstin Bismarck-Schule in Berlin-Charlottenburg einzutreten, die ich Ostern 1930 mit dem Reifezeugnis verließ. Vom Sommersemester 1930 an studierte ich in Berlin Chemie und bestand im Oktober das 1. Verbandsexamen bei Prof. Schroeter an der Tierärztlichen Hochschule Berlin, im Juni 1934 das 2. Verbandsexamen an der Universität Berlin.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Juni 1934 bis Juni 1937 (unter Ausschluß des Winter-Semesters 1934/35) im Chemischen Institut der Universität Berlin unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Ohle durchgeführt.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Baetzner, Bertholet, Bodenstein, Byk, Dessoir, Eitel, Gehrke, O. Hahn, Herxheimer, Heß, Heymann, P. Hofmann, Leuchs, von Mises, Nernst, Ohle, Pringsheim, Riesenfeld, Schlenk, E. Schmidt, Schrauth, G. Schroeter, Steudel und Wehnelt.